

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert PERRIN

Assistant de Chimie Générale II à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIERE THÈSE

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES MONOPHÉNOLS SIMPLES

DEUXIÈME THÈSE

La méthode de la zone fondue : Application aux composés minéraux

Soutenues le 1^{er} Février 1964 devant la Commission d'Examen

MM. M. AUMÉRAS	Président
J. COLONGE	} Examineurs
Ch. EYRAUD	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert PERRIN

Assistant de Chimie Générale II à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIERE THÈSE

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES MONOPHÉNOLS SIMPLES

DEUXIÈME THÈSE

La méthode de la zone fondue : Application aux composés minéraux

Soutenue le 1^{er} Février 1964 devant la Commission d'Examen

MM. M. AUMÉRAS	Président
J. COLONGE	} Examineurs
Ch. EYRAUD.....	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, *Minéralogie*.
PRETTRE, *Chimie industrielle*.
COURTY, *Chimie-physique*.
KUHNER, *Botanique*.
MALÉCOT, *Mécanique rationnelle et appliquée*.
PARIS, *Chimie minérale*.
AUMÉRAS, *Chimie*.
COLONGE, *Chimie organique*.
JANIN, *Physique expérimentale*.
FLANDRIN, *Géologie appliquée*.
BERNARD, *Physique industrielle*.
DUFAY Jean, *Astronomie*.
NIGON, *Zoologie expérimentale*.
GAUTHIER Henri, *Géologie générale*.
WAUTIER, *Zoologie*.
CHOPIN, *Chimie biologique*.
CUEILLERON, *Chimie*.
BRACONNIER, *Calcul Différentiel et Intégral*.

MM. EYRAUD Charles, *Chimie-Physique appliquée*.
SARAZIN, *Physique Nucléaire*.
BOIDIN, *Microbiologie et Mycologie*.
PÉRÈS, *Physiologie*.
MESNARD, *Electronique*.
GRANDMONTAGNE, *Physique*.
BOUTILLIER, *Minéralogie*.
LAFOUCRIÈRE, *Physique Nucléaire*.
DREUX, *Chimie organique*.
TEICHNER, *Chimie industrielle*.
PAVANS de CECCATTY, *Zoologie*.
MERLIN, *Chimie analytique*.
DUFAY Maurice, *Physique de l'Atmosphère*.
FRAISSE, *Mathématiques*.
LUBET, *Physiologie*.
PHILBERT, *Physique Nucléaire*.
COHEN-ADAD, *Chimie*.
DAVID Louis, *Géologie générale*.
CHANEL, *Psychophysiologie*.
MAURY, *Méthodes Mathématiques de la Physique*.

Professeurs sans Chaire

MM. GAUME, *Physique*.
DEPRAZ, *Physique Nucléaire*.
FÉRON, *Mathématiques*.
LAFORGUE, *Physique*.
LEGAY, *Zoologie expérimentale S.P.C.N.*
UZAN, *Physique S.P.C.N.*

MM. GAUTHIER Jean, *Chimie*.
CHENEVOY, *Géologie appliquée*.
GINET, *Zoologie*.
ASCH, *Physique*.
MICHEL Pierre, *Minéralogie*.
DUCET, *Biologie végétale*.

Maîtres de Conférences

M^{lle} MAITROT, *Physique.*

M^{me} ERICSON, *Physique Générale.*

MM. GEVIN, *Géologie générale.*

PONASSE, *Mathématiques.*

d'INCAN, *Physique.*

MARTEL, *Mécanique.*

LEFEBVRE, *Mathématiques.*

PERNET, *Mathématiques.*

CHÉRY, *Physique.*

MM. BERGEON, *Physique C.S.U.*

M^{lle} GAUTHERON, *Chimie Biologique.*

MATHIEU, *Mécanique des Fluides.*

MM. ERBEIA, *Physique.*

DESCOTES, *Chimie organique.*

PICARD Ph., *Mathématiques*

LEMOIGNE, *Botanique.*

DEMARCO, *Géologie générale.*

MICHEL Georges, *Biochimie.*

LEBRETON, *Biologie végétale.*

DAVID Jean, *Biologie animale.*

TOUSSET, *Chimie propédeutique.*

FEUVRAIS Louis, *Physique
Electricité.*

PICARD Claude, *Mathématiques.*

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON, *Chimie.*

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX.

Conseiller Administratif

M. BURNET.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A MON FILS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. AUMERAS

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale II de la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur M. AUMÉRAS.

Nous tenons à exprimer à ce maître dévoué toute notre affectueuse reconnaissance pour l'attention constante avec laquelle il a suivi nos recherches et l'aide qu'il nous a apportée au cours de notre travail. Nous garderons toujours un excellent souvenir des années passées dans son laboratoire.

Qu'il nous soit permis d'exprimer ici, à Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre profonde gratitude pour les conseils éclairés qu'il nous a donnés et l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur CH. EYRAUD qui a bien voulu s'intéresser à nos recherches.

Nous tenons enfin à remercier tout le personnel technique du laboratoire pour l'aide constante qu'il nous a apportée.

INTRODUCTION

Les monophénols simples, non fraîchement distillés, présentent, en général, une couleur allant du jaune au brun. Nous nous sommes proposé d'étudier les phénomènes liés à l'apparition de cette coloration. Une telle étude présente de l'intérêt ; en effet, en premier lieu, les monophénols sont très utilisés, tant dans le domaine scientifique que dans les domaines industriel et biologique. Ensuite, la coloration de ces substances et leur oxydation, qui, comme nous le verrons, est liée au phénomène de coloration, sont souvent des inconvénients pour les utilisateurs. Enfin, l'étude des produits d'oxydation conduit à l'important problème des acides humiques, et l'on peut certainement par cette voie, et moyennant d'autres recherches, préciser les conditions et même le mécanisme de formation de ces corps complexes.

Notre étude comporte quatre parties ; dans la première, nous avons exposé nos procédés de purification, et montré qu'il fallait surtout prendre en considération le point de fusion et la conductivité spécifique, pour caractériser la pureté d'un phénol. De ce fait, nous avons déterminé avec précision ces deux constantes physiques pour les substances étudiées ; dans certains cas, ces constantes n'étaient pas connues ou correspondaient à des corps moins purs que les nôtres.

La deuxième partie a trait à l'étude des conditions de coloration. Nous décrivons les expériences qui montrent que, pour qu'un phénol se colore, il est nécessaire qu'il soit en présence et d'impuretés alcalines et d'oxygène. On explique ainsi de nombreux phénomènes de coloration observés avec des substances présentant la fonction phénol.

La troisième partie traite de l'étude cinétique de l'absorption d'oxygène par les monophénols contenant des métaux alcalins. Malgré de nombreux travaux sur l'oxydation des phé-

nols, aucune étude n'avait été faite à ce jour dans les conditions où nous avons opéré. Après avoir décrit l'appareillage mis au point, nous donnons les courbes d'absorption d'oxygène en fonction du temps pour chacune des substances. Les influences de plusieurs facteurs ont été envisagées, et notamment, les changements apportés en faisant varier la nature de l'alcalin, sa concentration, la température et la pression d'oxygène.

Enfin, dans la quatrième partie, nous avons exposé les méthodes de séparation, d'identification et de dosage mises en œuvre pour déterminer la nature des produits d'oxydation obtenus et tenter de suivre leur formation.

SOMMAIRE

Première partie

PURIFICATION ET DÉTERMINATION DE LA PURETÉ DES PHÉNOLS.

— Appareillage et mode opératoire.

— Résultats et conclusions.

Deuxième partie

ETUDE DES CONDITIONS DE COLORATION DES PHÉNOLS.

— Action des métaux alcalins, de l'ammoniac, des amines.

— Action de l'oxygène.

— Influence de l'eau.

Troisième partie

ETUDE CINÉTIQUE DE L'ABSORPTION D'OXYGÈNE PAR LES PHÉNOLS
CONTENANT DES TRACES DE MÉTAUX ALCALINS.

— Appareillage et mode opératoire.

— Influence de l'agitation, de la prise d'essai et des dimensions de la cellule d'absorption.

— Influence de la nature et de la concentration de l'alcalin, de la pression, de la température.

— Conclusions.

Quatrième partie

ETUDE DES PRODUITS D'OXYDATION.

— Difficulté de l'analyse.

— Propriétés du mélange réactionnel après oxydation.

- Recherche et séparation des produits d'oxydation.
- Propriétés des substances obtenues.
- Conclusions.

Résumé et conclusions

Bibliographie

PREMIERE PARTIE

**PURIFICATION ET DETERMINATION
DE LA PURETE DES PHENOLS**

CHAPITRE PREMIER

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

1 — Distillation

Nous avons utilisé un ensemble à rodages normalisés comportant une simple colonne Vigreux. Cet ensemble a été conçu pour permettre d'opérer sous vide et avec des produits solides à la température ordinaire. Une circulation d'eau, maintenue à une température un peu supérieure à la température de fusion de la substance étudiée, conservait celle-ci à l'état liquide jusqu'au ballon récepteur.

Pour opérer en atmosphère sèche, nous avons relié l'appareil de distillation à un piège à azote liquide, et celui-ci à un piège à acide sulfurique. Le piège à acide sulfurique évite une trop grande condensation d'eau, venant de l'atmosphère, dans le piège à azote liquide.

Nous nous sommes aussi servi d'un petit appareil pour distillation des solides sous vide. Il nous a permis de transvaser les produits dans les cellules de mesure à l'intérieur même de la boîte à gants, donc sans contamination par l'atmosphère.

— D'une façon générale, nous avons distillé les phénols les plus purs du commerce. Au cours de ces distillations, nous avons pris les points de fusion des différentes fractions recueillies. Les renseignements ainsi obtenus nous ont amené à opérer comme il est indiqué ci-après :

phénol, orthocrésol, paracrésol, diméthyl-3,4 phénol, diméthyl-3,5 phénol :

1° Distillation à la pression atmosphérique en récupérant environ 80 % du produit ;

2° Distillation en recueillant la première fraction sous vide (0,1 mm de mercure) et les suivantes à la pression atmosphérique en atmosphère sèche ;

3° Distillation des meilleures fractions précédentes entièrement sous vide et en prenant le cœur.

métacrésol, thymol : même processus que pour les autres phénols, mais en faisant la deuxième distillation entièrement sous vide.

La première distillation permet simplement de faire les suivantes sans soubresauts. Nous avons, en effet, constaté qu'un phénol non fraîchement distillé donnait lieu à des distillations très irrégulières. Différents procédés mis en œuvre, tels que thermostat de chauffage, régulateur de pression, agitation du produit dans le ballon bouilleur, n'ont rien donné. Les violents soubresauts sous vide, résultent probablement de la décomposition par chauffage de certains produits à l'état de traces. La deuxième distillation élimine l'eau dans la première fraction, certaines impuretés dans la suivante, et du sodium et des produits de condensation dans la fraction de queue. La dernière distillation sépare les dernières traces d'eau et de sodium.

2 — Zone fondue

Cette méthode, à laquelle un certain nombre d'études récentes ont été consacrées [1] [2] [3] [4] [5], consiste à déplacer le long d'un tube rempli d'une substance à purifier un four annulaire qui crée une zone fondue. La vitesse de déplacement, soit du four, soit du tube, doit être petite, généralement comprise entre 2 et 6 cm par heure. Les impuretés se concentrent dans la zone fondue et sont ainsi rassemblées, après de nombreux passages, au bas du tube. Cette méthode est habituellement employée pour d'ultimes purifications, et c'est dans ce but que nous l'avons mise en œuvre.

Nous avons utilisé l'appareil de Hermann-Pallaud, auquel nous avons adjoint un serpentín réfrigérant. Les produits présentant une grosse surfusion étaient ainsi rapidement recristallisés et la zone fondue la plus courte possible. Nous avons réalisé jusqu'à 19 passages à la vitesse de 6 cm/heure.

Nous avons appliqué cette méthode au phénol ordinaire, aux diméthyl-3,4 et diméthyl-3,5 phénols ainsi qu'au thymol. Ces substances déjà purifiées par distillation étaient introduites dans des tubes en verre mince, dégazées et maintenues sous vide pendant le déplacement du four. Ainsi étaient éliminées les perturbations apportées par le cheminement de bulles gazeuses au sein du produit. Seul le diméthyl-3,5 phénol a été amélioré de cette façon, son point de fusion ayant été élevé de 1 à 2/10 de degré. Cette méthode a cependant une valeur indiscutable. Nous avons noté, en effet, qu'en partant de phénol ou de diméthyl-3,5 phénol, de points de fusion inférieurs de quelques dixièmes de degré au point de fusion du produit pur, on obtenait rapidement le phénol de pureté maximale.

3 — Mesure des points de fusion et des conductivités

Pour mesurer les points de fusion et les conductivités, nous avons réalisé l'ensemble représenté figure 1. Il comprend :

1° un récipient en pyrex dans lequel on peut placer la substance à étudier, un thermomètre de mesure (thermomètre Beckmann au 1/100 de degré dans certains cas), un thermomètre pour évaluer la température dans le récipient et un barreau aimanté mû par un agitateur magnétique ;

2° une cellule de mesure de conductivité constituée par deux palettes en acier inoxydable 18/8 poli, maintenues par un cylindre de téflon usiné de façon à s'adapter à un rodage mâle normalisé n° 4.

Un tel ensemble présente les avantages suivants :

- agitation mécanique et régulière du produit ;
- détermination des constantes à l'abri des influences extérieures et notamment de l'humidité de l'air ;
- possibilité d'opérer sous vide.

Pour la détermination de très faibles conductivités, le téflon représente le meilleur isolant des électrodes. Ces dernières ont été réalisées en acier inoxydable car celles en platine platiné semblent avoir une certaine action sur les phénols ainsi

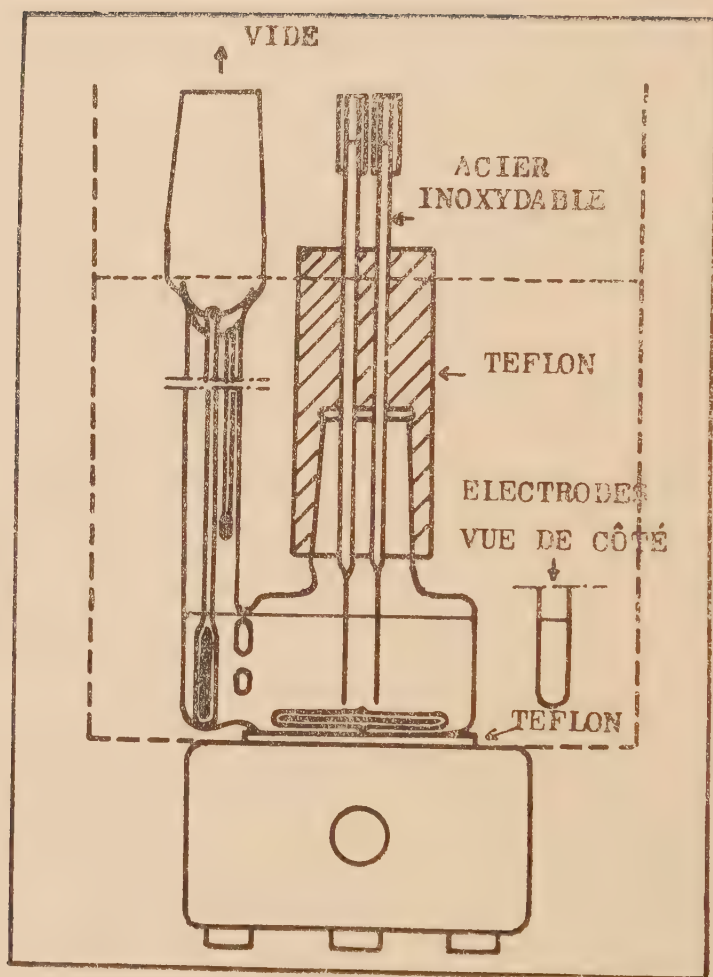


FIGURE I - Cellule de mesure.

que le signalent Kendall et Beaver [6]. Ces auteurs indiquent qu'en présence de noir de platine les mélanges phénol-crésol deviennent rapidement jaunes avec augmentation mesurable de la conductivité. L'acier inoxydable nous a paru, par contre, satisfaisant, puisque certains auteurs [7] indiquent dans une publication récente qu'ils ont distillé leurs phénols avec des charges faites en cette matière, et qu'il n'y avait pas d'attaque. Nous avons d'ailleurs étalonné notre cellule avant et après nos mesures, et n'avons constaté aucune modification de sa constante.

Lors des mesures, la cellule de conductivité était entièrement placée dans un blindage métallique (fait en toile d'acier inoxydable à mailles serrées) et reliée par câble blindé, soit à un mégohmmètre électronique Tacussel, soit à un conductimètre type CD6 Tacussel.

Nous avons dû éviter deux sources d'erreur : la polarisation des électrodes pour les solutions les plus conductrices et les effets de capacité pour les mesures en alternatif sur les solutions très faiblement conductrices. Pour cela, nous avons comparé notre cellule à une cellule à électrodes en platine platiné, étalonnée à l'aide d'une solution de KCl N/10 et des valeurs données par Jones et Bradshaw [8]. L'utilisation de différentes solutions de chlorure de potassium, ainsi que d'un mélange de toluène Merck et d'alcool méthylique R.P. Prolabo, a montré que la constance de notre cellule ne variait pas, pourvu que les résistances mesurées soient supérieures à 300 Ω . Il est à noter que les mesures correspondant à la gamme commune du conductimètre et du mégohmmètre coïncidaient, mais seulement jusqu'à 5 M Ω . Au delà, seules les indications du mégohmmètre étaient valables ; ce dernier appareil applique en effet aux bornes de la cellule 500 V continu, alors que le conductimètre fonctionne en alternatif. Nous devons signaler que nos solutions étaient toujours agitées à faible vitesse ; de petites modifications de la vitesse ne faisaient d'ailleurs pas varier les valeurs trouvées, pas plus, d'ailleurs, que l'inversion des polarités. Nous avons encore changé la taille et la forme de notre récipient ; aucune modification n'a été enregistrée.

En ce qui concerne le métacrésol et le thymol, nous avons dû déterminer leurs points de fusion dans un appareil à agitation verticale. Ces deux phénols présentent en effet de grosses

surfusions, et il n'était pas possible d'obtenir, par agitation magnétique, les points de fusion véritables.

Les points de fusion ont été pris sous vide ou sous atmosphère de néon spectroscopiquement pur, tantôt en amorçant la cristallisation en portant un élément de paroi de l'appareil utilisé à la température de l'azote liquide, tantôt en laissant subsister quelques cristaux obtenus au cours d'un premier refroidissement. C'est ainsi que l'on a pu mettre en évidence l'existence de deux points de fusion pour le paracrésol, et retrouver un résultat déjà publié pour le diméthyl-3,4 phénol. Nous avons généralement opéré avec 80 cm³ de produit pour la détermination des points de fusion et des conductivités. Toutes les cellules utilisées étaient remplies à l'intérieur de la boîte à gants. Nous avons d'ailleurs noté que, pourvu que l'on opère très rapidement, on n'avait pas de modification en le faisant à l'air. Les thermomètres employés ont été vérifiés aux points fixes courants et comparés à des thermomètres étalons. Les corrections de colonne émergente calculées se sont révélées très proches de celles déterminées expérimentalement en plongeant les thermomètres à différentes hauteurs dans un thermostat de précision. Chaque fois la concordance était supérieure à la précision retenue pour nos mesures. Nous avons noté que, sous vide, le point de fusion est abaissé de 1/10 de degré, ce qui correspond bien à l'effet de pression sur le thermomètre, déterminé par certains auteurs [9] [10]. Nous avons toujours donné les points de fusion à la pression atmosphérique.

4 — Mesure des constantes diélectriques

Nos mesures ont été faites à l'aide d'un multidécamètre W.T.W. type CD06. Cet appareil extrêmement précis comporte deux oscillateurs, qui interfèrent dans un mélangeur à amplification réglable. Les battements sont visibles sur l'écran d'un tube cathodique. Il nous a permis d'opérer à des fréquences variables, comprises entre 0,1 et 12 MHz et à différentes températures, grâce à des cellules thermostatées. C'est ainsi que l'on a pu apprécier des variations de constante diélectrique.

correspondant à la troisième décimale. Chaque mesure a nécessité environ 50 cm³ de produit.

5 — Manipulation des impuretés, eau et alcalins

Les métaux alcalins étaient soigneusement décapés et pesés dans des flacons à tare contenant du pétrole. Séchés sur papier filtre dans la boîte à gants, ils étaient introduits dans des ballons contenant les phénols. L'hydrogène formé était pompé au fur et à mesure de sa formation.

L'eau a été introduite à l'aide de capillaires calibrés dont on avait, au préalable, déterminé le poids constant des gouttes. Cette eau était fraîchement purifiée à partir de résines échangeuses d'ions, et sa conductivité spécifique était inférieure à 5.10^{-6} mohs.cm⁻¹.

CHAPITRE II

RESULTATS ET DISCUSSION

1 — Point de fusion et pureté

Le tableau I groupe les principaux résultats concernant les points de fusion des phénols. Nous avons reproduit dans ce tableau les valeurs données en 1960 par un certain nombre d'auteurs américains [7], qui ont spécialement étudié la purification et certaines propriétés physiques de ces corps. On voit que les valeurs trouvées pour nos produits sont en très bon accord avec ces valeurs. Le produit le moins pur, sur lequel nous avons opéré, est le métacrésol. Il renferme, d'après la publication citée, moins de 4 moles pour mille d'impuretés. En ce qui concerne le thymol, l'étude détaillée de sa purification et la détermination de ses constantes physiques avec précision ont été faites par M.-F. Berny. Il n'existait pas, en effet, de travaux récents relatifs à ce corps, et permettant des comparaisons fructueuses. Les publications scientifiques donnent des valeurs du point de fusion allant de 48,5 °C à 51,5 °C [11] à [19], et Timmermans retient dans ses publications de 1953 [20] la valeur de 48 °C, extraite des tables de Landolt-Bornstein. On doit noter qu'un certain nombre d'auteurs donnent comme point de fusion du thymol 51,5 °C. On peut penser que cela résulte de l'utilisation de techniques, telles que le bloc Maquenne, qui donnent systématiquement des points de fusion trop élevés d'environ 2 °C [21]. Conformément aux résultats obtenus dans le même laboratoire par M.-F. Berny, nous avons retenu pour le thymol très pur le point de fusion $49,75 \pm 0,05$ °C.

Pour le paracrésol, nous avons fait figurer deux points de fusion, le point de fusion 32,85 °C a été obtenu en amorçant la cristallisation comme nous l'avons indiqué dans le mode

	Produit initial	Produit purifié	Valeurs américaines (7)	
			trouvées	théoriques
Phénol	40,45	40,90 ± 0,05	40,84 ± 0,01	40,90 ± 0,01
Orthocrésol	30,40	30,85 ± 0,05	30,97 ± 0,01	30,99 ± 0,01
Métacrésol	11,45	11,95 ± 0,05	12,16 ± 0,01	12,22 ± 0,02
Paracrésol	34,20	34,55 ± 0,05 32,85 ± 0,05	34,65 ± 0,01	34,69 ± 0,02
Diméthyl-3,4 phénol	64,90	65,15 ± 0,05 62,95 ± 0,05	65,09 ± 0,01	65,11 ± 0,01
Diméthyl-3,5 phénol	62,85	63,30 ± 0,05	63,24 ± 0,01	63,25 ± 0,01
Thymol	49,35	49,75 ± 0,05		

TABLEAU I. Points de fusion des phénols.

opératoire. Le même échantillon de produit donnait aussi au bout d'un certain temps 34,55 °C. Nous avons eu beaucoup plus de facilité à obtenir la forme instable sous vide. Deux points de fusion ont aussi été obtenus, par le même procédé, avec le diméthyl-3,4 phénol, et nous avons ainsi retrouvé un résultat donné par Jager, Biroš et Erdos en 1955 [22]. Ces auteurs donnent comme points de fusion 62,5 °C et 65,08 °C.

Ainsi le paracrésol et le diméthyl-3,4 phénol peuvent cristalliser sous deux formes, une forme instable (cristaux en forme d'aiguilles), et une forme stable (cristaux en forme de grains de sable). Nous n'avons rien obtenu d'analogue avec les autres phénols. On peut noter que, parmi les phénols que nous avons étudiés, ce sont seulement ceux possédant un groupement CH_3 en para qui ont présenté un tel phénomène. On peut penser que ce phénomène puisse être mis en évidence avec d'autres phénols substitués en para. Une étude récente du parathymol [57] conclut, d'ailleurs, que ce corps présente un net dimorphisme cristallin.

2 — Conductivités spécifiques (χ en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Nous avons groupé dans le tableau II les conductivités spécifiques du phénol ordinaire et des crésols, trouvées par différents auteurs, ainsi que celles que nous avons déterminées. On voit que notre valeur pour le phénol ordinaire est en très bon accord avec celle publiée en 1932 par Walden [23]. Par contre les conductivités spécifiques des crésols données par Kendall et Beaver en 1921 [6] sont plus élevées que les nôtres; on peut remarquer que les valeurs de ces auteurs sont environ cinq fois supérieures à celles que nous avons trouvées pour le phénol ordinaire et les trois crésols. Ces auteurs utilisaient, d'ailleurs, des phénols assez impurs comme le révèlent les points de fusion donnés : phénol, 39,70 ; orthocrésol, 30,60 ; métacrésol, 11,10.

Le tableau III groupe, pour un certain nombre de températures, les valeurs retenues pour le phénol et les trois crésols, ainsi que les valeurs déterminées pour la première fois pour les diméthyl-3,4 et -3,5 phénols, et pour le thymol.

	Walden		Kendall et Beaver		Valeurs trouvées	
	$\chi \cdot 10^{10}$	t (°C)	$\chi \cdot 10^{10}$	t (°C)	$\chi \cdot 10^{10}$	t (°C)
Phénol.....	100 à 300	50	1407	50	270	50
Orthocrésol.			12,7	25	2,3	25
Métacrésol..			139,7	25	29	25
Paracrésol..			137,8	25	23	25

TABLEAU II. Conductivités spécifiques du phénol et des crésols.

La conductivité spécifique varie linéairement avec la température pour le phénol, les trois crésols et le diméthyl-3,5 phénol. Elle ne varie pratiquement pas pour le diméthyl-3,4 phénol. Pour le thymol, on a une variation continue mais non linéaire.

La comparaison des conductivités du phénol, de l'orthocrésol et du thymol montre que la présence de groupement en ortho de l'OH phénolique provoque une diminution considérable de la conductivité, diminution d'autant plus grande que le groupement en ortho est géométriquement plus important. Ainsi, il doit être possible d'apprécier, à partir de la conductivité spécifique, l'encombrement stérique d'un phénol donné. Naturellement, il est nécessaire d'opérer sur des phénols totalement débarrassés de leurs impuretés alcalines.

3 — Influence de l'eau sur le point de fusion, la conductivité et la constante diélectrique du phénol ordinaire

Nous avons fait toutes les mesures sur le phénol ordinaire (tableau IV). Nous signalons que l'échantillon utilisé avait une conductivité un peu supérieure à celle du meilleur produit obtenu (3,8 au lieu de 2,4 environ). Pour 1 % d'eau en fraction molaire, et dans le domaine de concentration étudié, nous trouvons un abaissement du point de fusion de 0,68 °C. Cette valeur est en très bon accord avec l'abaissement moléculaire, égal à 70, donné par Rozsa [24]. Ainsi l'eau dans le phénol donne un abaissement du point de fusion plus faible que les corps, tels que l' α -méthyl-naphtalène utilisé pour mesurer les constantes cryoscopiques des phénols par les auteurs américains déjà cités [7]. Il y a très probablement association par liaison hydrogène entre le phénol et l'eau.

On voit, d'autre part, que la variation de la conductivité spécifique n'est pas très grande, bien que l'on puisse doser l'eau de cette façon, en faisant des solutions étalons d'eau dans le phénol.

La variation de la constante diélectrique n'est pas très grande non plus, et la comparaison des trois méthodes montre que la mesure du point de fusion est la méthode la plus adaptée, puisque, aussi sensible que les autres, elle est plus facile à mettre en œuvre.

t (°C)	Conductivité spécifique x 10 ¹⁰					
90	...	...	...	...	...	...
85	...	...	...	...	...	Thymol
80	...	...	...	...	73	...
75	...	...	...	...	71	...
70	...	...	...	...	69	...
65	340	...	...	...	66	...
60	321	...	...	...	S	...
55	303	...	...	...	S	...
50	285	...	...	...	S	...
45	268	...	...	...	S	...
40	250	...	...	...	S	...
35	...	...	...	...	S	...
30	...	...	...	...	S	...
25	...	...	...	...	S	...
22	...	...	...	...	S	...
	Phénol	Orthocrésol	Métacrésol	Paracrésol	Xylénol-3,	Xylénol-3,
	...	4,30	63,4	60,2	4,	3,
	...	3,85	57,0	52,3	...	...
	...	3,45	50,0	44,4	...	...
	...	3,05	42,5	35,7	...	...
	...	2,65	36,4	29,8	...	...
	...	2,25	29,4	24,0	...	...
	...	...	25,0	...	...	...

TABLEAU III. Conductivités des phénols en fonction de la température. (S: état surfondu)

4 — Influence des alcalins sur le point de fusion et la conductivité

L'étude détaillée de l'influence des alcalins sur deux constantes physiques du phénol a été faite pour le sodium, et les résultats trouvés comparés à ceux obtenus avec le potassium et le lithium pour une concentration donnée.

Les tableaux V et VI groupent l'ensemble de nos mesures. On voit que les molécules de phénate formées par introduction de sodium dans le phénol provoquent, à fractions molaires égales, un abaissement de 0,84 °C pour 1 % de sodium contre 0,848 °C pour l' α -méthyl-naphtalène, résultat donné par les auteurs déjà cités [7]. Pour la concentration 0,54 %, le résultat est identique pour le lithium, et légèrement plus grand pour le potassium, 0,58 contre 0,46. Le même résultat a encore été trouvé pour le sodium dans le paracrésol. On peut ainsi dire que cryoscopiquement les molécules de phénates des métaux alcalins se comportent dans les phénols comme des molécules simples.

Les conductivités spécifiques trouvées pour différentes concentrations de sodium dans le phénol sont un peu plus élevées que celles déterminées par Dolby et Robertson [25], qui par exemple, pour 0,71 % de sodium, trouvent $33,24 \cdot 10^{-6}$ alors que nous avons $44 \cdot 10^{-6}$. On doit noter que ces auteurs ont introduit dans leur phénol du phénate de sodium préparé à part, et non le sodium directement comme nous l'avons fait. Les phénates étant très hygroscopiques et difficiles à obtenir exempts d'eau et d'alcool, il peut se faire qu'une petite fraction d'eau et d'alcool ait été pesée avec les phénates, ce qui expliquerait la conductivité plus basse trouvée. La conductivité trouvée par ces auteurs correspond à une fraction molaire de sodium égale à 0,54 %.

Il faut surtout noter la grande variation de conductivité apportée par des traces de sodium ; c'est ainsi que, par exemple, l'apport d'une fraction molaire de sodium égale 1/10.000 dans le méta-crésol fait passer la conductivité spécifique de ce corps à 50° de $6 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $700 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, c'est-à-dire la multiplie approximativement par 100. On a donc là une méthode extrêmement sensible de détection et de dosage

Fraction molaire d'eau en %	Point de fusion (°C)	$\chi \times 10^8 \text{ (}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ 41°C	ξ 60°C
0,00	40,90	3,8	9,925
1,25	40,00	5,1	10,133
2,65	39,10	6,7	10,276
3,95	38,24	8,3	10,410

Tableau IV - Constantes physiques des mélanges phénol-eau.

Fraction molaire de sodium en %	Point de fusion (°C)	Conductivité x 10 ⁶ à 42° C χ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
0,000	40,90	0,0364
0,041	-	6,0
0,085	-	9,5
0,153	-	13,3
0,228	40,74	17,4
1,839	39,75	80,0
2,095	39,10	125,0
3,088	38,05	202,0

Tableau V - Influence du sodium sur F et χ .

	Point de fusion (°C)	Conductivité $\times 10^5$ à 42°C χ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Lithium	40,42	1,48
Sodium	40,44	3,40
Potassium	40,32	5,41

Tableau VI - Influence comparée des alcalins (fraction molaire 0,54 %)
sur F et χ .

	Produit initial	t (°C)	Produit purifié	t (°C)
Phénol	$5,2 \times 10^{-8}$	45°	$2,5 \times 10^{-8}$	45°
Orthocrésol queue	$1,3 \times 10^{-7}$	40°	$0,00345 \times 10^{-7}$	40°
Métacrésol queue	$5,5 \times 10^{-7}$	30°	$0,0364 \times 10^{-7}$	30°
Paracrésol queue	$7,6 \times 10^{-7}$	25°	$0,0240 \times 10^{-7}$	25°
Thymol	44×10^{-12}	60°	25×10^{-12}	60°

Tableau VII — Conductivités comparées des phénols de départ
et des phénols purifiés.

des impuretés alcalines dans les phénols, qui sont, bien sûr, à de telles concentrations cryoscopiquement indécélables.

Nous avons comparé, dans le tableau VII, les conductivités spécifiques des phénols de départ ou de leurs queues de distillation et des phénols purifiés. Mis à part le phénol ordinaire et le thymol, qui sont livrés très purs, on voit la très grande différence de conductivité entre les crésols initiaux et les crésols purifiés. Nous proposons donc de caractériser la pureté des phénols, non seulement par leur point de fusion, comme on le fait habituellement [26] [27] [7], mais aussi par leur conductivité spécifique. Une conductivité élevée indique sûrement la présence de faibles traces de substances minérales, telles que le sodium qui intervient lors de la préparation de ces substances.

L'utilisation courante de la conductivité spécifique comme critère de pureté pourra certainement être étendue à d'autres catégories de composés, tels que les alcools. Déjà, un travail récent [28] sur la contribution de l'eau à la conductivité électrique des alcools purs conclut que le facteur limitatif de la précision des résultats ne doit pas être l'eau, mais les derniers ions étrangers que l'échangeur refuse de fixer.

DEUXIEME PARTIE

**ETUDE DES CONDITIONS DE COLORATION
DES PHENOLS**

1 — Introduction

Dans une étude datant de 1912, et intitulée « action de la lumière sur les composés phénoliques et l'aniline », Gibbs [29] a précisé le phénomène de coloration des phénols simples. Il a montré que l'oxygène était indispensable à l'obtention de cette coloration et que, par contre, la présence d'eau ne l'était pas. Gibbs a noté, d'autre part, que l'élévation de température, ainsi que les impuretés métalliques, accéléraient le phénomène. Il suppose enfin qu'un mélange gazeux, renfermant un pourcentage d'oxygène supérieur à celui de l'air, donnerait une vitesse de combinaison phénol-oxygène plus grande que pour l'air. Michels et Ten Haaf [30], en 1926, dans une étude des systèmes eau-crésols, notent que le métacrésol prend une coloration allant du jaune au brun, même à l'obscurité et dans une atmosphère d'azote. A la suite de ces travaux amenant à des conclusions opposées, nous nous sommes proposé de faire dans des conditions expérimentales rigoureuses un certain nombre d'expériences.

N'ayant pas pour but de faire une étude photochimique du phénomène de coloration des phénols, nous avons éliminé, dès le départ, l'action de la lumière en opérant dans une chambre noire.

2 — Propriétés des phénols purs

Nous nous sommes servi de phénols dont la pureté, repérée par le point de fusion et la conductivité spécifique, était voisine de celle des meilleurs échantillons utilisés au cours de notre étude physico-chimique.

Ces phénols ont été placés dans des récipients en silice, à l'abri des poussières et à l'obscurité. Leur observation, pendant plusieurs mois, a montré qu'ils restaient tout à fait incolores.

Afin de s'assurer que, dans les mêmes conditions, ils n'absorbent pas d'oxygène, nous avons réalisé un appareil d'absorption différentiel, et avons opéré avec le métacrésol. Un des compartiments recevait un volume de mercure équivalent au volume de métacrésol placé dans l'autre. L'appareil était vidé, rempli d'oxygène spectroscopiquement pur à une pression de 8×10^4 Pa (600 mm de mercure), et maintenu à environ 28 °C. Pendant un court laps de temps, on observe une absorption physique d'oxygène (environ 0,1 g pour 1 000 g de métacrésol). Par la suite les niveaux ne bougent plus, même après plusieurs mois.

Ainsi les phénols, de pureté garantie par leurs points de fusion et leurs conductivités spécifiques, maintenus à l'obscurité, ne se colorent pas à l'air et n'absorbent pas d'oxygène.

3 — Action des métaux alcalins, de l'ammoniac, des amines

L'introduction directe dans un phénol liquide, de sodium, lithium, potassium, fait apparaître, au bout d'un certain temps, variable avec la température à laquelle on opère, une coloration d'abord jaune puis rouge. On verra qu'en solution dans l'alcool, le maximum d'absorption se situe à 3950 - 3875 Å sauf pour le thymol pour lequel il est à 4200 Å.

L'introduction d'ammoniac fait apparaître une couleur bleu-violette ; le maximum d'absorption dans l'alcool est alors à 6100 Å. Les amines donnent de même des couleurs, variant avec la nature de l'amine. Ainsi l'apparition de la coloration est liée à la présence de substances alcalines.

4 — Etude des composés formés par addition de métaux alcalins aux phénols : les phénates

L'introduction de sodium directement dans le métacrésol par exemple, ne permet pas de dire que c'est la présence de molécules de métacrésolate de sodium C_7H_7ONa qui permet la coloration. En effet, la forte concentration en sodium aux environs immédiats du grain métallique, et l'élévation de tempé-

rature localisée en cet endroit, peuvent favoriser la formation de certains composés, tels que ceux qui ont été signalés par de Forcrand [31]. Cet auteur indique, en effet, qu'en faisant réagir directement les métaux alcalins sur les phénols, on obtient, soit des combinaisons de phénols sodés avec un excès de phénol, soit des mélanges de phénols sodés avec des phénols disodés. Aussi, nous avons cherché à obtenir isolément du phénate de sodium à l'état de poudre, en préparant ce corps par une méthode indiquée par de Forcrand, qui semble donner des produits purs et ne contenant certainement pas de combinaisons de phénol et phénate, de phénate et d'alcool, ou de phénate et de soude. Cette méthode consiste à dissoudre séparément le métacrésol et le sodium dans l'alcool éthylique absolu, à mélanger les deux liqueurs et à évaporer jusqu'à ce que le résidu soit sec. Il faut évidemment peser exactement le métacrésol et le sodium, de telle sorte qu'il y ait une molécule de métacrésol pour un atome de sodium. Afin d'opérer sur un sodium inaltéré, nous ne l'avons pas pesé, nous avons préféré doser l'éthylate de sodium. Conformément aux affirmations de de Forcrand, nous avons vérifié que nous obtenions uniquement du phénate en prélevant un certain poids du produit préparé, et en dosant par alcalimétrie le sodium présent. Le résultat obtenu pour le sodium correspond à la valeur théorique : notons cependant que, pour obtenir un tel résultat, nous avons dû, après une première évaporation sous vide, broyer le produit au mortier et réchauffer, toujours sous vide, la poudre obtenue, à une température de l'ordre de 150 °C, pendant au moins une heure. Le métacrésolate ainsi préparé est totalement blanc, et non presque incolore, comme il est indiqué dans la littérature [32]. Il doit être conservé sous vide, car il s'oxyde assez rapidement à l'air, mais suffisamment lentement cependant, pour permettre son emploi. La dissolution de métacrésolate de sodium dans le métacrésol provoque, comme celle du sodium métallique, l'apparition de la coloration, et de ce fait, c'est bien la présence de molécules de phénate qui permet la coloration.

5 — Influence de l'oxygène

Nous avons enfin cherché à nous rendre compte si le phénomène de coloration observé correspondait à une oxydation. Un ballon vidé d'air à une pression inférieure à 1 Pa (10^{-3} mm de mercure), dans lequel on a mis 20 grammes de métacrésol purifié et 10 milligrammes de sodium métallique, l'hydrogène dégagé étant pompé au fur et à mesure de sa formation, a été porté toujours sous vide et à plusieurs reprises à une température voisine de 100 °C. Dans ces conditions, le métacrésol se vaporisait, et se recondensait sur la paroi froide du ballon. Cet échantillon est resté parfaitement blanc sous une grande épaisseur, alors que, dans les mêmes conditions et à l'air, la coloration apparaît presque instantanément. Ainsi le phénomène de coloration est bien lié à la présence d'oxygène.

L'utilisation de l'appareil d'absorption différentiel a montré, d'autre part, une absorption continue d'oxygène spectroscopiquement pur dans le compartiment contenant le métacrésol souillé de sodium.

Ainsi le phénomène de coloration des phénols en présence d'impuretés alcalines, est une oxydation par l'oxygène de l'air. Nous retrouvons le résultat de Gibbs, qui dit que la présence d'oxygène est indispensable à l'obtention de la coloration.

6 — Action de l'eau

Comme l'a montré Gibbs, nous avons trouvé que la présence d'eau n'était pas nécessaire pour que la réaction de coloration-oxydation des phénols s'effectue.

Nous avons montré, de plus, que la présence d'une certaine quantité d'eau dans le phénol ralentissait considérablement la vitesse de coloration. Cette propriété a été mise en évidence à l'aide de deux échantillons, l'un pur, l'autre contenant de l'eau (10 % en fraction molaire). Ces échantillons étaient placés dans les mêmes conditions, et l'intensité de la coloration repérée au spectrocolorimètre Jean et Constant. On a ainsi trouvé une grande différence de coloration, qui allait en s'ac-

centuant avec le temps, entre les deux échantillons, le plus coloré étant celui qui ne contenait pas d'eau.

Pour cette raison, nous avons opéré par la suite avec des phénols exempts d'eau ; l'élimination de l'eau était suivie par le point de fusion, conformément aux conclusions de la première partie de notre travail.

Afin de préserver au maximum les solutions de phénate dans le phénol de l'humidité de l'air d'une part, et de l'oxygène d'autre part, chaque préparation était partagée en plusieurs ampoules scellées sous vide.

7 — Les substances phénoliques et leur coloration

Toutes les fois que l'on met une substance présentant la fonction phénol en contact avec des impuretés alcalines, on peut s'attendre à voir se développer à l'air une coloration. Gibbs [29] pour sécher ses phénols les distillait sur du sodium métallique dans un courant d'hydrogène. De ce fait, des molécules de phénate se formaient et donnaient, par la suite, une coloration. On sait, d'autre part, que les phénols livrés par l'industrie sont, en général, légèrement colorés. Ce fait s'explique aisément par les conditions de leur obtention ; on traite, en effet, ces phénols par des lessives de soude pour les mettre en solution et les séparer. Au cours de la régénération par les acides, quelques molécules de phénates subsistent, et permettent ainsi à la coloration de se développer. On peut penser aussi que la coloration des aminophénols à l'air résulte de la présence sur une même molécule de la fonction phénol, et de la fonction amine à caractère basique. On notera, en particulier, le fait que le paraminophénol se colore en violet à l'air, coloration identique à celle obtenue avec le phénol en présence d'ammoniaque.

TROISIEME PARTIE

**ETUDE CINETIQUE DE L'ABSORPTION D'OXYGENE
PAR LES PHENOLS
CONTENANT DES TRACES DE METAUX ALCALINS**

1 — Introduction

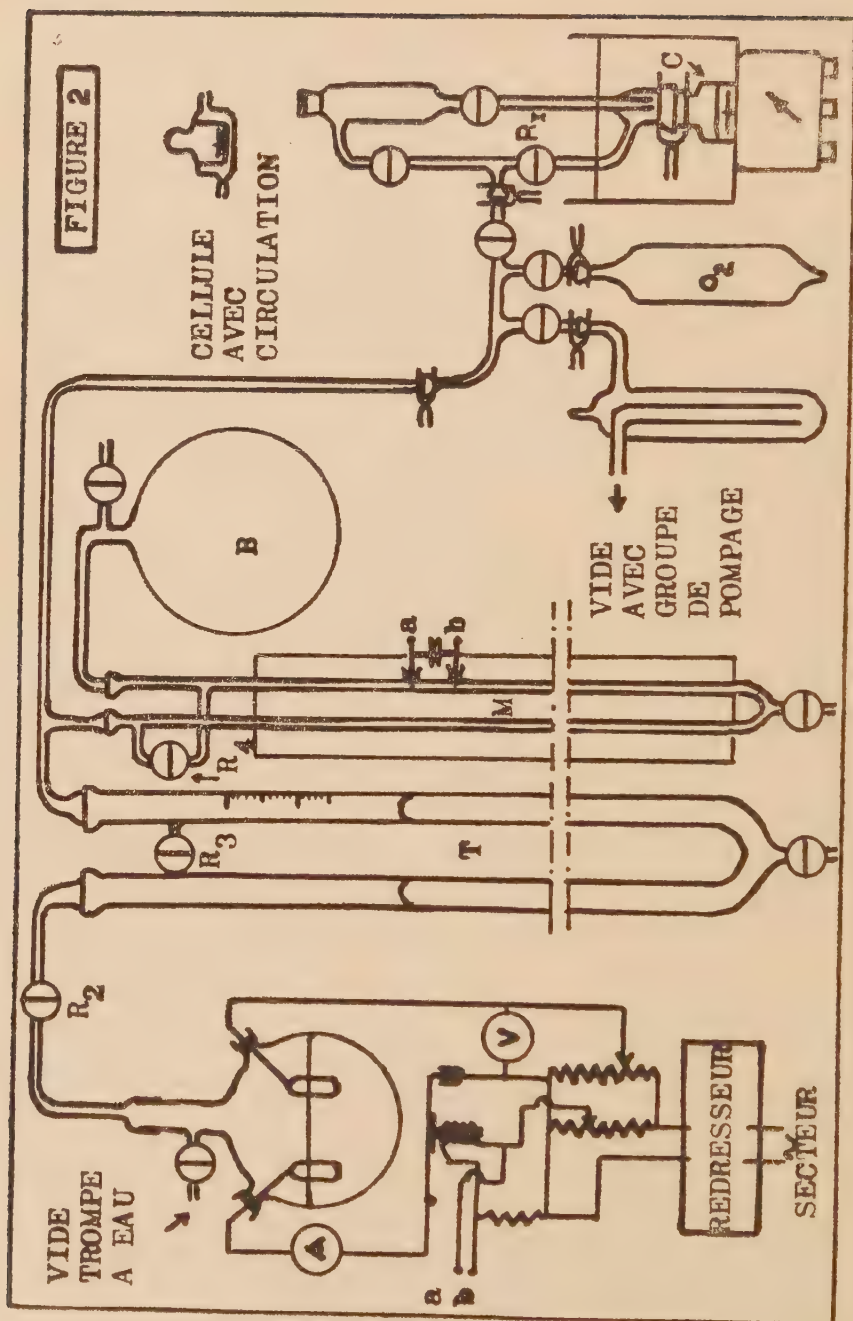
De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'oxydation des phénols. Pour les monophénols, phénol ordinaire, crésols, xylénols, l'oxydation a été faite par voie purement chimique, et seul le résultat final envisagé. Nous citerons cependant deux études : celle de la vitesse d'oxydation électrochimique du phénol ordinaire par Shields et Coull [33], et celle de la vitesse d'oxydation du phénol ordinaire et des trois crésols par le permanganate de potassium par Tronov Kharitonov et Nazarowa [34]. Peu de travaux traitent de la cinétique d'absorption de l'oxygène par ces phénols ; nous avons retenu un travail récent de Yoffe [35], datant de 1953, et portant sur l'oxydation en chaîne, en phase vapeur, du phénol ordinaire et une autre publication, datant aussi de 1953, et portant sur l'oxydation comparée des phénols par l'oxygène gazeux en solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par Yohe, Hill, Dunbar et Scheidt [36].

Les résultats de la deuxième partie de notre travail nous ont amené à étudier l'absorption d'oxygène en fonction du temps par les phénols en présence de métaux alcalins, les phénols étant à l'état liquide et exempts d'eau. Ainsi, notre étude se différencie-t-elle totalement des deux études précédentes.

2 — Appareillage

Le premier appareil que nous avons réalisé est représenté figure 2. Il comporte :

- une chambre à réaction ;
- un tube en U gradué ;
- un ensemble régulateur de pression ;
- un groupe de pompage ;
- un régulateur de température ambiante.



a) *La chambre à réaction.* Celle-ci contient le produit et se trouve placée dans un thermostat qui assure une température constante au 1/10 de degré près. Sous le thermostat un agitateur magnétique entraîne un barreau aimanté placé dans la chambre. La rotation de ce barreau assure un bon contact gaz-liquide. Un autre type de cellule est représenté figure 2, et comporte une gaine dans laquelle de l'eau circule, et maintient ainsi la température constante.

b) *Le tube en U.* Il est rempli de mercure à mi-hauteur ; une branche de ce tube est graduée en 1/10 de cm³, et joue le rôle de burette à gaz.

c) *L'ensemble régulateur de pression.* Cet ensemble comprend un manomètre à contacts tungstène-mercure, un électrolyseur contenant de la soude et alimenté en continu par l'intermédiaire d'un redresseur de courant, enfin, un relai qui met sous tension l'électrolyseur lorsque le contact tungstène-mercure est rompu. La tension d'électrolyse est modifiée à l'aide d'un rhéostat de façon à opérer dans les meilleures conditions de réglage, correspondant aux vitesses d'absorption étudiées. Aux bornes des contacts de tungstène, un condensateur évite les étincelles de rupture.

d) *Le groupe de pompage.* Il se compose d'une pompe à palettes à deux étages, d'une pompe à diffusion d'huile, d'un piège à azote liquide qui sépare les pompes de l'appareil d'absorption et d'une jauge de mesure C.G.R.

e) *Le régulateur de température ambiante.* Les appareils servant à mesurer des volumes gazeux comportent toujours des circulations d'eau permettant d'opérer à des températures constantes. De ce fait, ils sont de construction et d'utilisation difficiles. Nous avons éliminé ces difficultés en maintenant la température constante dans la chambre noire utilisée, à l'aide d'un certain nombre de chauffeurs-ventilateurs (sèche-cheveux « Calor » par exemple) commandés, par l'intermédiaire d'un relai, par un thermomètre régulateur au 1/10 de degré. La régulation a été suivie à l'aide d'un thermomètre enregistreur de même sensibilité ; la température reste constante à moins d'un dixième de degré près, pendant plusieurs jours, pourvu

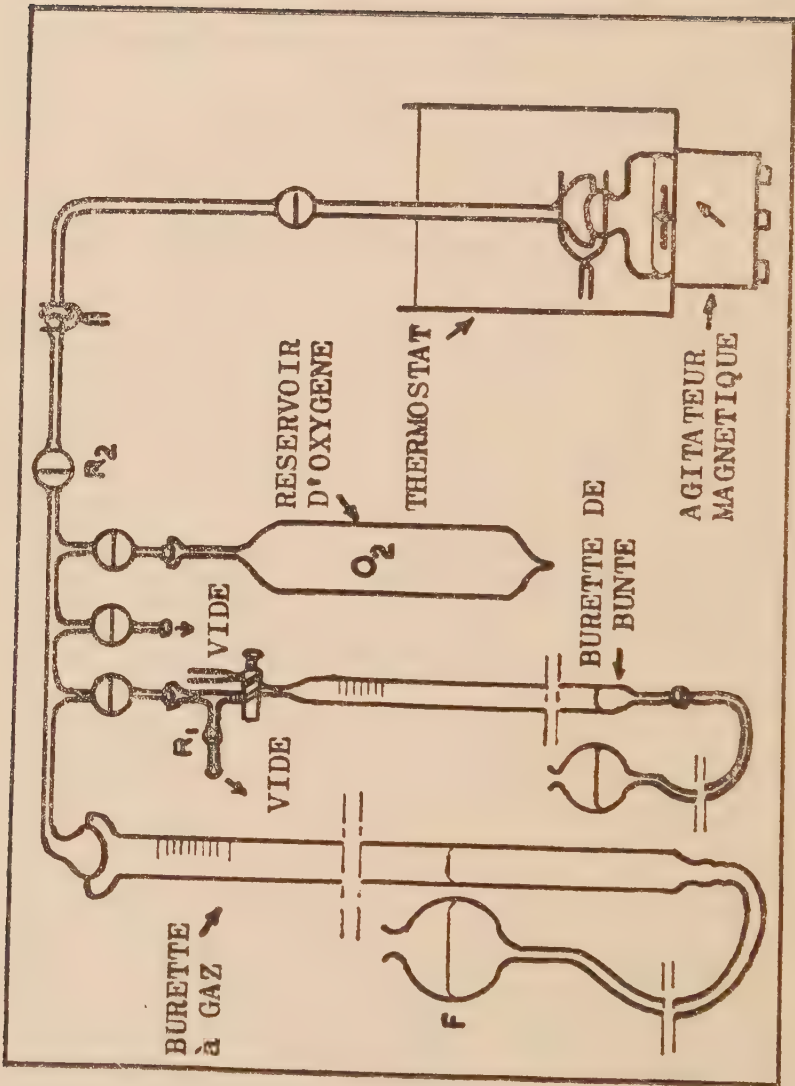


FIGURE 3 - Appareil d'absorption.

que la température de réglage soit supérieure de quelques degrés à la température à l'extérieur de la pièce. Il est nécessaire, d'autre part, de supprimer toute autre source de chauffage discontinue. Dans ces conditions, un tel système nous a donné entièrement satisfaction, et est appliqué depuis, dans plusieurs laboratoires de la Faculté des Sciences de Lyon.

Un deuxième appareil d'absorption (figure 3), plus simple, a aussi été réalisé. Le fait qu'il ne comporte pas de régulateur de pression le rend plus maniable. Il présente, en outre, les avantages suivants :

- le grand volume (100 cm^3) de la burette graduée permet d'opérer sur une quantité de produit plus importante ; la précision sur la lecture des volumes est naturellement moins bonne ;

- la burette pouvant être totalement remplie de mercure, et le reste de l'appareil étant de volume réduit, les prélèvements gazeux sont maximums.

Tandis que le premier appareil nous a servi à tracer les courbes d'absorption en fonction du temps, à pression rigoureusement constante, ce dernier nous a permis de chercher d'éventuelles limites d'absorption, de produire des quantités importantes de produits oxydés, et enfin d'analyser la phase gazeuse à différents stades d'avancement de la réaction.

La burette de Bunte représentée figure 3 pouvait être adaptée indifféremment aux deux appareils.

3 — Mode opératoire

Chaque expérience d'absorption se déroule de la façon suivante :

- La chambre noire est mise à température constante une demi-journée avant le début de l'expérience.

- Le produit est pesé dans la cellule C. Cette dernière est alors rapidement fixée au compartiment d'absorption, qui est vidé avec une pompe à palettes annexe. Celle-ci donne dans tous les cas une pression limite inférieure à la tension de vapeur des phénols aux températures ambiantes.

— Après isolement de ce compartiment d'absorption par le robinet R_1 et raccordement au reste de l'appareil, un vide poussé de l'ordre de 10^{-2} Pa (10^{-5} mm de mercure) est fait jusqu'au robinet R_2 . Le compartiment de l'électrolyseur est vidé à l'aide d'une trompe à eau.

— Le niveau de mercure dans le manomètre M affleurant le deuxième contact, et les robinets R_3 et R_4 étant fermés, une certaine quantité d'air est introduite dans le ballon-réservoir B, à une pression correspondant à la pression d'oxygène voulue. Celle-ci est lue sur M.

— Les robinets R_1 et R_2 étant à nouveau ouverts, l'ampoule d'oxygène spectroscopiquement pur A est mise en relation avec l'appareil, jusqu'à ce que la pression soit voisine, mais un peu inférieure, à la pression désirée.

De l'eau, à une température légèrement au-dessus de la température de réglage, est alors amenée dans le thermostat de la chambre à réaction, de façon à ce que le régime souhaité s'établisse le plus rapidement possible.

Le réglage fin de la pression d'oxygène s'obtient à l'aide du régulateur de pression.

L'agitateur magnétique étant mis en marche, de l'oxygène est absorbé, et la pression baisse. Le contact mercure-tungstène est rompu, et l'électrolyseur mis sous tension. Le gaz ainsi dégagé repousse le piston de mercure du tube en U, T, qui comprime ainsi le gaz, jusqu'à rétablissement de la pression initiale. Le contact mercure-tungstène est rétabli et le dégagement gazeux s'arrête. Le niveau de mercure dans le tube gradué indique à chaque instant la quantité d'oxygène absorbée dans les conditions expérimentales choisies (p. t.).

Nous avons opéré de façon analogue mais simplifiée avec le deuxième appareil.

Les prélèvements gazeux sont faits à l'aide de la burette de Bunte vidée par le robinet R_1 . Le liquide de garde est le mercure. La manœuvre des robinets R_2 , R_1 et du flacon F, permet d'admettre le maximum de gaz. Lors de l'analyse des gaz, nous avons utilisé comme réactifs une solution de potasse puis une solution alcaline de pyrogallol, ces solutions étant préparées comme l'indique la littérature [37].

4 — Recherche de l'influence de différents facteurs sur la vitesse d'absorption

a) *Influence de l'agitation et de la prise d'essai :*

Deux séries de mesures ont été faites pour déterminer dans quelles conditions il était nécessaire de se placer pour mesurer de véritables vitesses d'oxydation.

Dans de nombreux cas, en effet, lorsque les vitesses de réactions chimiques sont trop grandes, ce sont des phénomènes de diffusion qui limitent l'absorption gazeuse.

Dans la première série d'essais, nous avons fait varier la vitesse d'agitation pour le cas du phénol. Aucune modification de la vitesse d'absorption n'a été enregistrée.

Dans la deuxième série d'essais, nous avons augmenté progressivement la quantité de produit mise dans la chambre à réaction, la vitesse d'agitation et la cuve étant dans chaque cas les mêmes. Nous avons opéré avec le diméthyl-3,5 phénol qui est parmi les phénols étudiés un des plus oxydables.

La courbe de variation de la vitesse d'absorption, rapportée à une même quantité de produit, en fonction de la prise d'essai, est représentée figure 5. On voit que pour des quantités de produit supérieures à 11 g, la vitesse d'absorption varie avec la prise d'essai. Au contraire, elle reste constante pour des quantités de produit inférieures à 11 g. Nous pensons que ce test est beaucoup plus décisif que celui qui consiste à faire varier la vitesse d'agitation et qui est retenu par différents auteurs [38] [39]. On ne peut, en effet, faire varier cette vitesse d'agitation dans de grandes proportions, et, par suite, le mouvement mécanique accéléré ne modifie que très peu le contact liquide-gaz. Le test relatif à la prise d'essai permet par contre de fixer la prise d'essai maximale compatible avec une véritable mesure de vitesse chimique. Nous avons été ainsi amené à opérer pour tous les phénols sur de petites quantités de produit, de l'ordre de 5 à 10 g.

b) *Influence des dimensions de la cuve :*

Nous avons opéré avec le phénol contenant 54/10.000 de sodium en fraction molaire et la même quantité de cette solution dans chaque cas. Nous avons ainsi trouvé la même vitesse

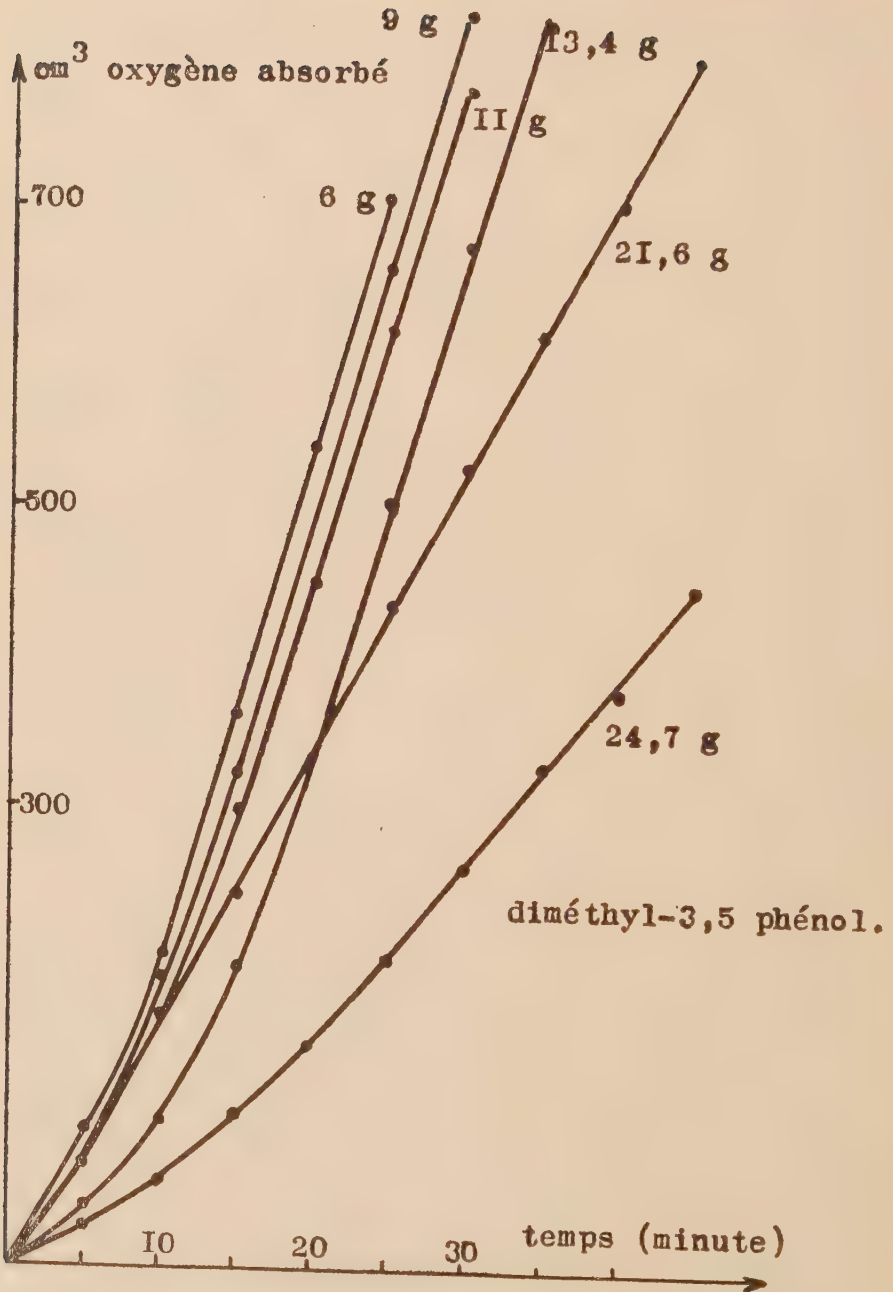


FIGURE 4 - Influence de la prise d'essai.

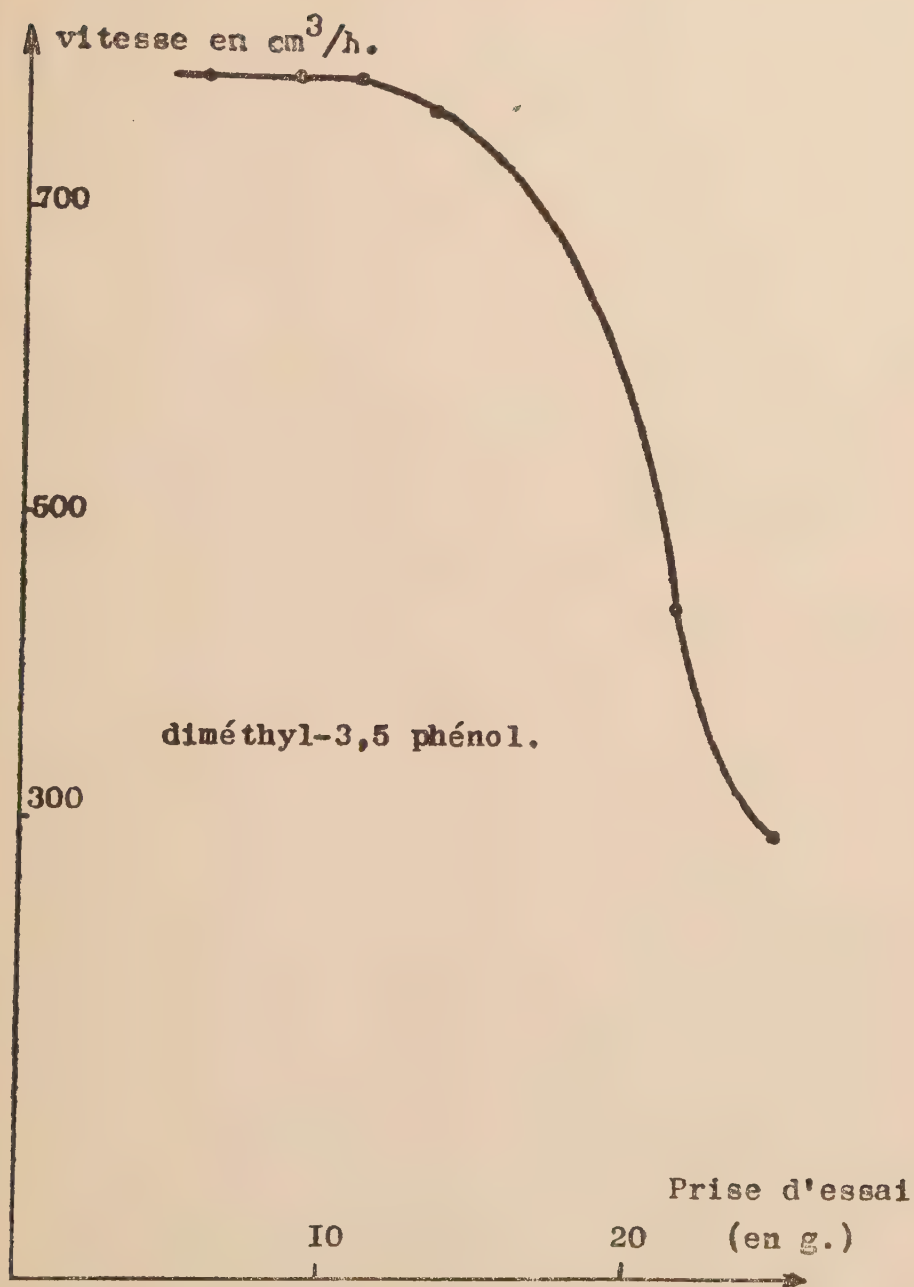


FIGURE 5 - Influence de la prise d'essai.

d'oxydation pour des cuves en pyrex dont le diamètre variait de 40 mm à 100 mm. Ainsi la vitesse d'absorption est indépendante, aussi bien du rapport surface-volume, que des dimensions absolues des cuves utilisées. On peut donc penser qu'il s'agit d'une réaction homogène puisque, pour les réactions par chaînes et les réactions hétérogènes, la modification de la surface du récipient fait varier la vitesse de la réaction [40].

5 — Etude de l'absorption

A l'aide de l'appareil d'absorption simplifié, nous avons trouvé, que pour chaque phénol, et à différentes températures comprises entre 50 et 80 °C, on pouvait distinguer deux périodes d'oxydation. Au cours de la première période, il y a absorption d'oxygène sans dégagement gazeux ; par la suite, l'absorption devient lente et on observe un dégagement d'anhydride carbonique. Naturellement le passage de la première période à la deuxième n'est pas brusque ; on observe seulement une diminution continue de la vitesse d'absorption et, au bout d'un certain temps, de l'anhydride carbonique est trouvé et son volume mesuré à l'aide de la burette de Bunte, le gaz restant étant constitué uniquement par de l'oxygène. Dans ces conditions, on peut difficilement déterminer des limites d'absorption ; avec le diméthyl-3,5 phénol, qui est particulièrement oxydable, nous avons cependant trouvé, qu'à 80 °C et sous 266×10^{-2} Pa (200 mm de mercure) de pression d'oxygène, la quantité maximale absorbée correspond à environ 10 oxygènes pour 1 sodium. Jusqu'à 4 oxygènes, il n'y a pas de dégagement d'anhydride carbonique. Par la suite, la quantité dégagée est d'environ $1/2 \text{ CO}_2$ pour 1 sodium.

Ces résultats nous ont amené à limiter notre étude cinétique à la première période d'absorption, période pendant laquelle aucun dégagement parasite ne fausse les quantités d'oxygène absorbées. Les courbes caractéristiques obtenues avec les différents phénols et correspondant à la première période d'absorption sont reproduites figures 15 à 22. Dans ces conditions précises, on voit que les courbes présentent trois parties. Au cours de la première partie, la vitesse d'oxydation augmente avec le temps. C'est la période autocatalytique. Dans la

deuxième partie, la vitesse devient généralement constante et permet ainsi de faire correspondre à des conditions expérimentales données (p , t) une vitesse bien définie. On doit noter, cependant, que pour les phénols substitués en para (paracrésol et diméthyl-3,4 phénol), la vitesse diminue d'une façon continue ; dans ce cas nous avons défini la vitesse à partir du coefficient angulaire de la tangente à la courbe donnant la quantité d'oxygène absorbée en fonction du temps, et cela pour une absorption déterminée. Les vitesses ainsi définies sont très reproductibles. La troisième partie des courbes correspond à une diminution des vitesses d'oxydation. Ainsi, les courbes tracées sont en forme de S, et peuvent être comparées aux courbes obtenues par T.H. James et A. Weissberger [41] au cours de l'étude de l'autoxydation de la durohydroquinone (tétraméthyl-2,3,5,6 hydroquinone). On peut ainsi penser que, comme pour la durohydroquinone, on a une réaction catalysée par les produits formés au cours de cette réaction.

6 — Influence de la pression

Nous avons étudié l'influence de la pression d'oxygène, d'une part, sur la durée de la phase autocatalytique, d'autre part, sur la vitesse d'oxydation.

On sait que la durée de la phase autocatalytique est variable d'une expérience à une autre dans la plupart des cas. En partant d'une même solution, partagée en plusieurs ampoules scellées sous vide, nous avons cependant constaté que la durée de la phase autocatalytique diminuait beaucoup avec l'augmentation de la pression. Ce résultat est particulièrement net dans le cas du métacrésol à 50 °C comme le montre la figure 6.

On voit de plus qu'à cette température la vitesse d'oxydation est approximativement proportionnelle à la racine carrée de la pression d'oxygène (figure 7). A 80 °C, les figures 8 et 9 montrent que la vitesse varie peu avec la pression dans le cas du phénol ordinaire, et ne change pas du tout pour le métacrésol. On note, cependant, qu'aux très faibles pressions d'oxygène, et à 80 °C, les vitesses sont notablement diminuées ; dans ce cas, on peut penser que l'on ne mesure pas la vitesse chi-

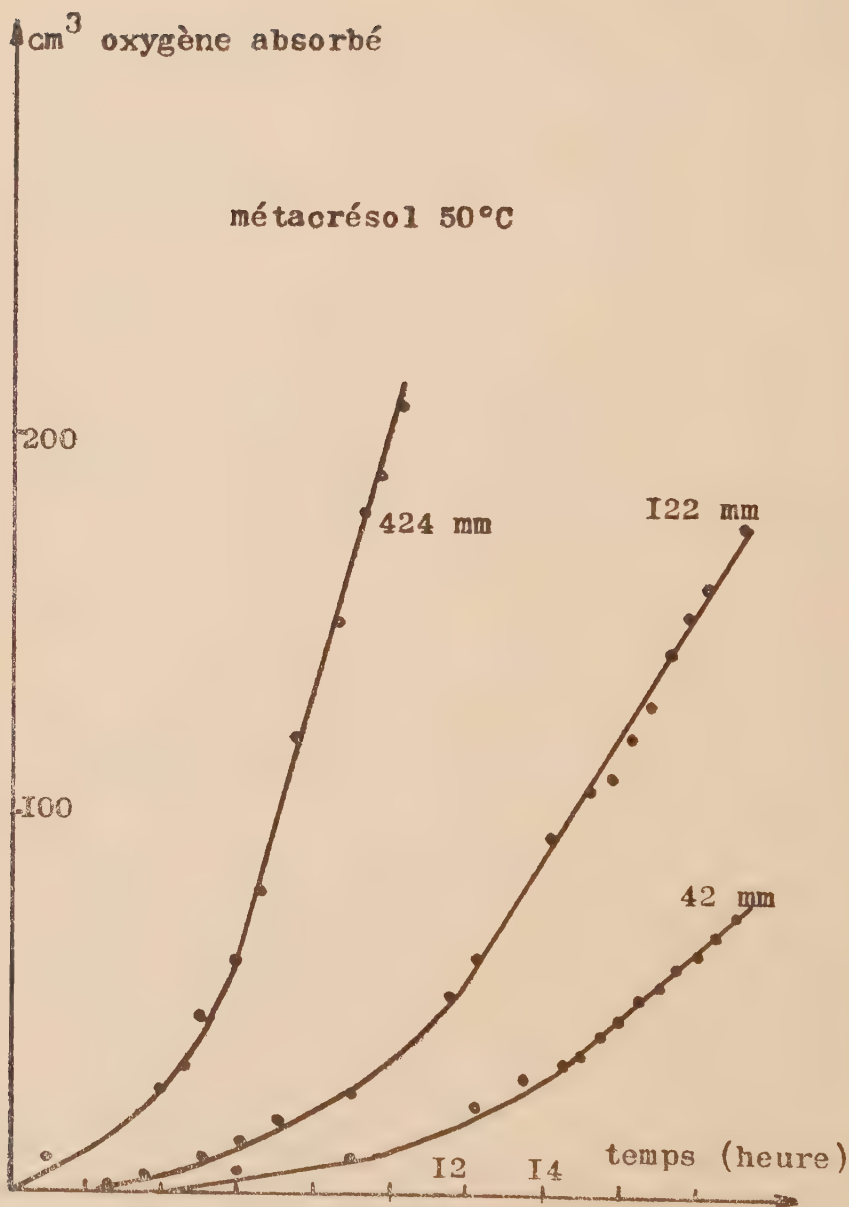


FIGURE 6 - Influence de la pression.

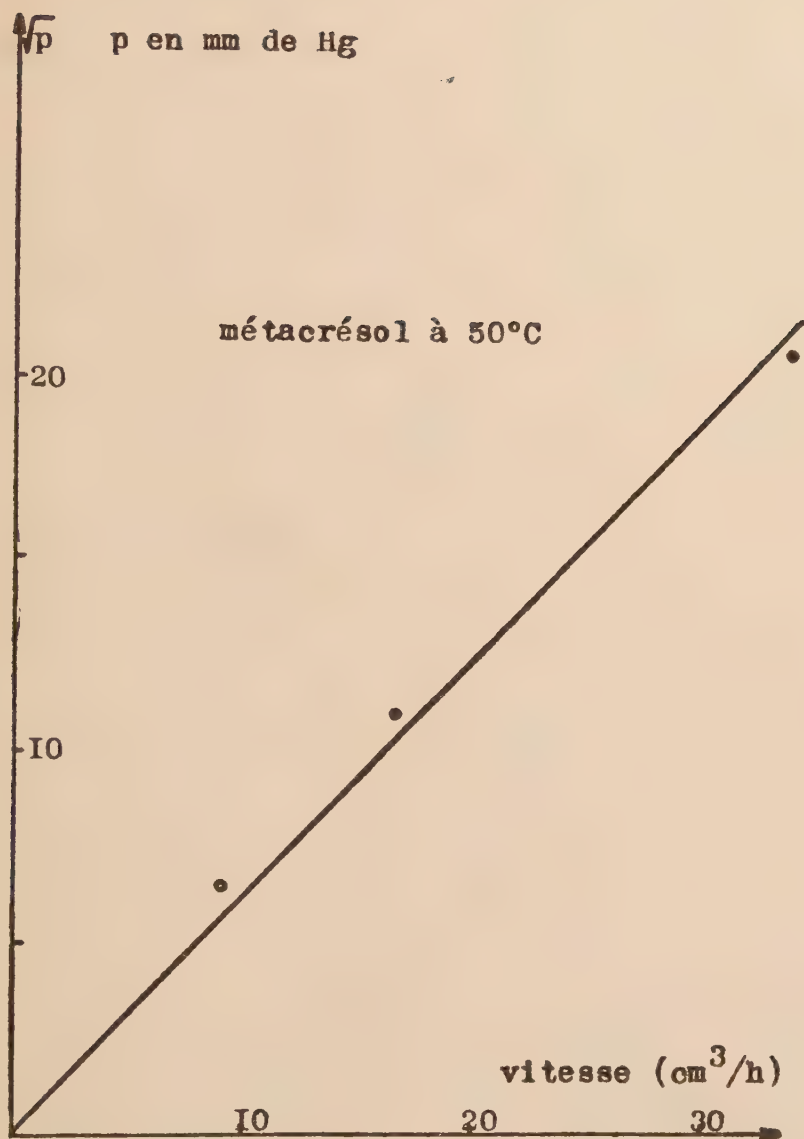


FIGURE 7 - Influence de la pression.

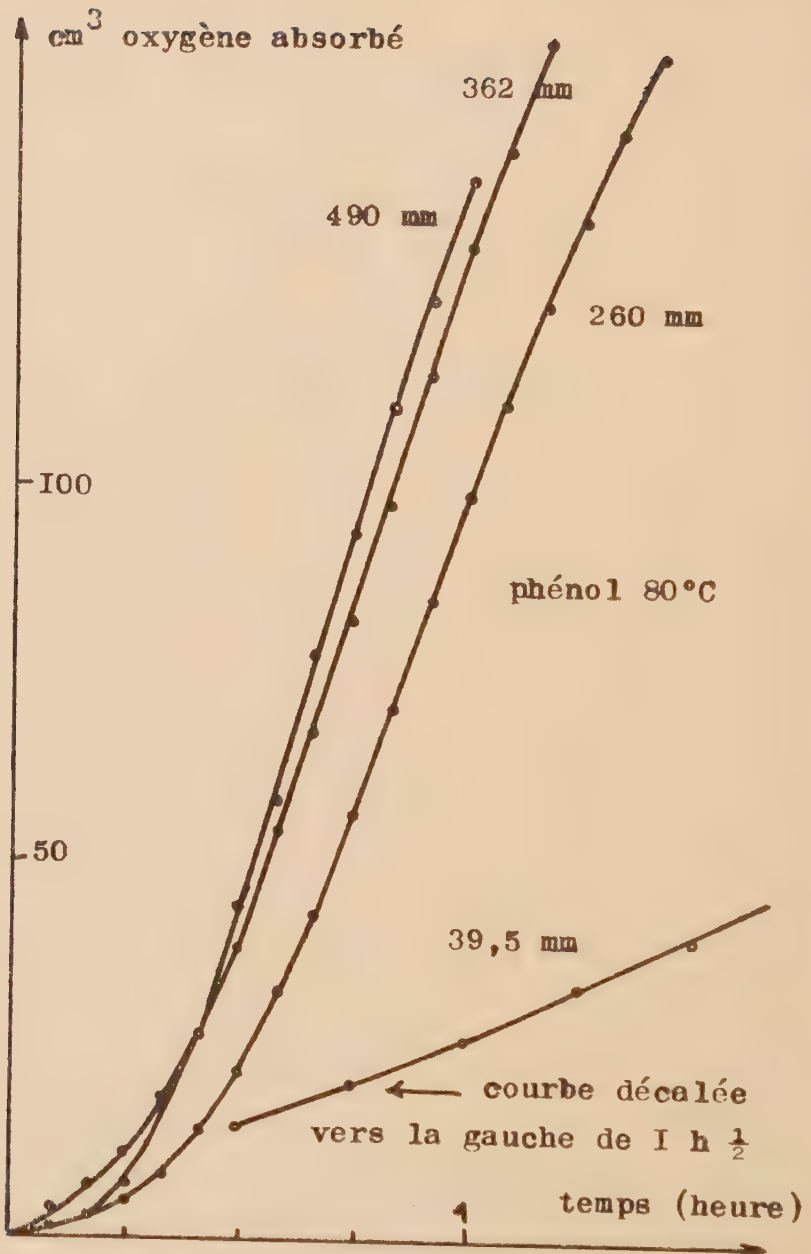


FIGURE 8 - Influence de la pression.

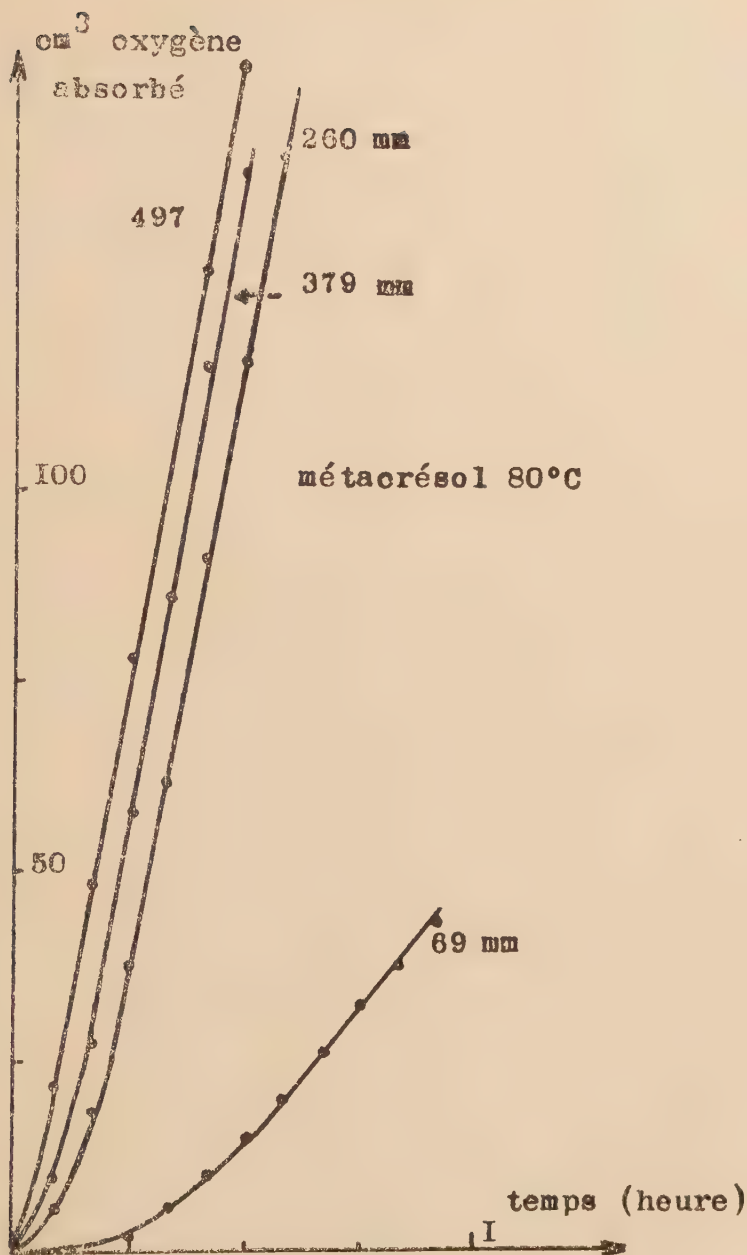


FIGURE 9 - Influence de la pression.

mique qui est grande, et qui doit être limitée par la vitesse de passage de l'oxygène dans la phase liquide. De ces différents résultats, on peut donc dire que l'influence de la pression diminue lorsque la température s'élève, et s'annule même dans le cas du métacrésol pour une température égale à 80 °C. Cela peut s'expliquer en remarquant qu'il ne peut pas y avoir influence de la pression sur la durée de la phase autocatalytique, à 80 °C par exemple, puisque, dans ce cas, cette durée est très courte, la température étant élevée. Autrement dit, à partir d'une certaine température, celle-ci supplante l'influence de la pression. Les suppositions faites par Gibbs ne se trouvent donc que partiellement vérifiées. L'étude, par les auteurs déjà cités [41] de l'influence de la pression sur la vitesse d'absorption d'oxygène par la durohydroquinone, a montré que la vitesse de la réaction non catalysée était proportionnelle à la concentration en oxygène, tandis que la vitesse de la réaction catalysée par la duroquinone était indépendante de la pression. Ceci correspond à nos résultats : on peut penser, en effet, que l'influence autocatalytique des premiers produits formés est totale à 80 °C, du fait de leur formation presque immédiate à haute température. A 50 °C par contre, il y aurait formation continue pendant un certain temps de ces produits. Au cours de la longue période autocatalytique, des produits d'oxydation correspondant à la deuxième phase du phénomène, se formeraient déjà, et diminueraient d'autant la vitesse mesurée par la suite.

On peut penser, d'autre part, qu'à basse température, et sous pression élevée d'oxygène, l'oxydation des phénols puisse facilement avoir lieu. Les produits formés pourraient dans ce cas ne pas se dégrader.

7 — Influence de la nature de l'alcalin

Nous avons comparé les courbes d'absorption d'oxygène à 80 °C, obtenues pour le phénol ordinaire, contenant la même fraction molaire (54/10.000) de sodium, lithium et potassium à l'état de phénate. La figure 10 donne ces courbes. Ainsi la vitesse d'oxydation est beaucoup plus rapide pour le sodium que pour le lithium et le potassium. Il en est de même avec

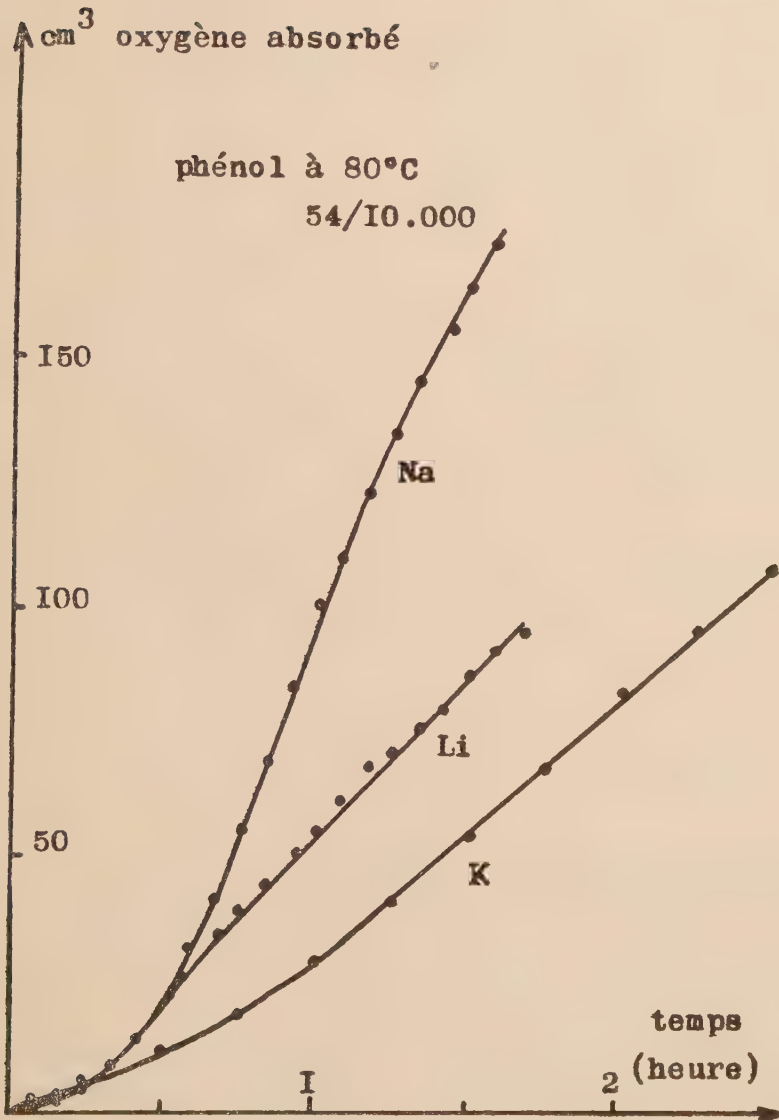


FIGURE 10 - Influence de la nature de l'alcalin.

le métacrésol. Le classement par vitesse d'oxydation croissante s'établit de la façon suivante : potassium, lithium et sodium. On voit de suite que ce classement ne correspond pas au classement par ordre d'électronégativité décroissante des métaux alcalins. On ne peut pas, d'autre part, retenir le classement inverse, étant donnée la nette distinction entre sodium d'une part et lithium et potassium d'autre part. Nous avons cherché à lier ce phénomène à certaines propriétés physiques des solutions de phénate dans le phénol. Les résultats obtenus dans la première partie montrent que, ni les variations de conductivité spécifique, ni les abaissements de point de fusion, ne pouvaient nettement différencier le sodium des deux autres alcalins. Au thymol, par contre, correspondent des vitesses d'absorption équivalentes pour le sodium et le potassium et bien plus faibles pour le lithium. Les résultats ainsi obtenus et concernant l'influence de la nature de l'alcalin, montrent que cette influence est variable d'un phénol à l'autre et que pour certains phénols, il peut être préférable d'utiliser, pour les séparer, mis à part le prix de revient, des solutions de potasse, plutôt que des solutions de soude, afin de les obtenir incolores et non oxydés.

8 — Influence de la concentration de l'alcalin

L'influence de la concentration en sodium a été étudiée avec le phénol à 80 °C, et avec le métacrésol à 65 °C. Les figures 11, 12, 13 et 14 précisent les résultats obtenus. On voit que, dans chaque cas, la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la concentration en sodium dans le domaine de concentration étudié. On note, de plus, que la durée de la phase autocatalytique diminue avec la concentration. Dans le cas du métacrésol, pour lequel les trois courbes ont été obtenues avec trois échantillons provenant d'une même préparation, on peut voir qu'il y a proportionnalité inverse entre la durée de la phase autocatalytique et la concentration. Enfin toujours dans le cas du métacrésol, la courbe donnant la vitesse d'absorption en fonction de la concentration en sodium passe par l'origine. Ceci prouve bien que le métacrésol, dépourvu de sodium, ne s'oxyde pas. Pour le phénol, la même courbe ne passe pas par l'origine, et

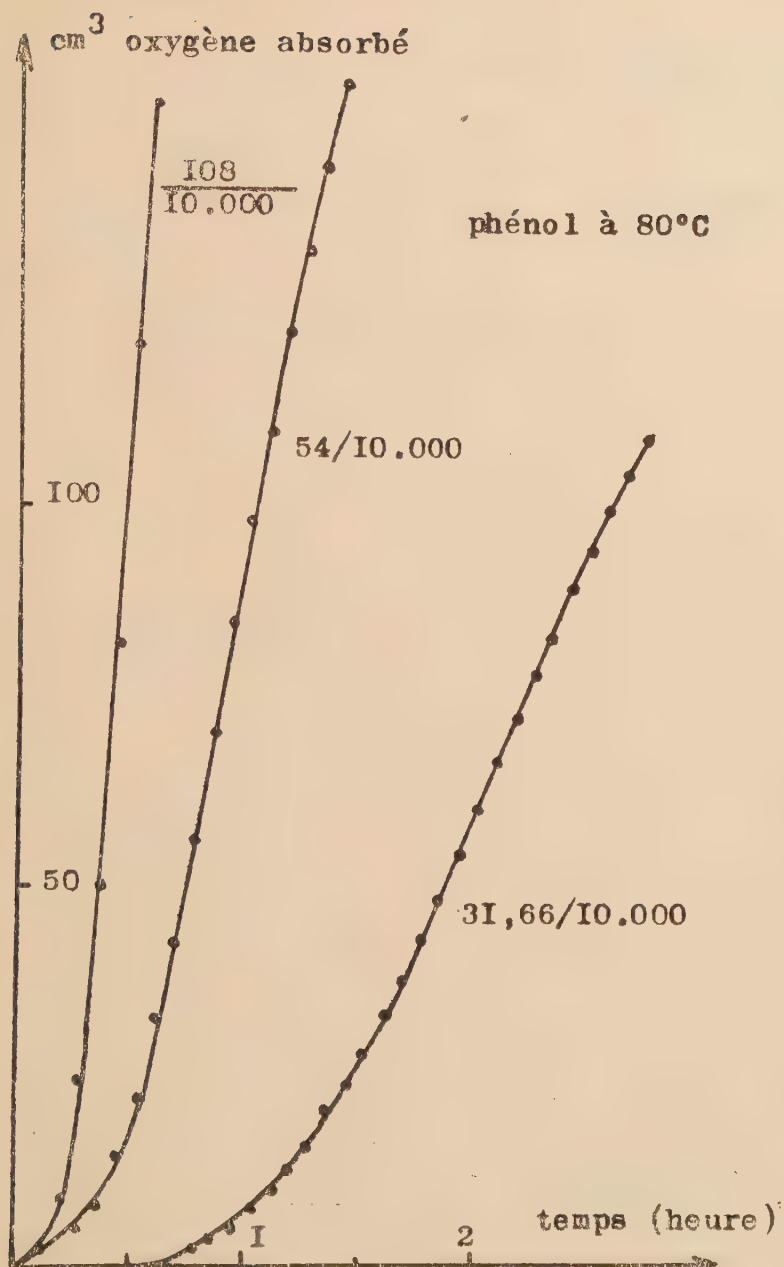


FIGURE II - Influence de la concentration en sodium.

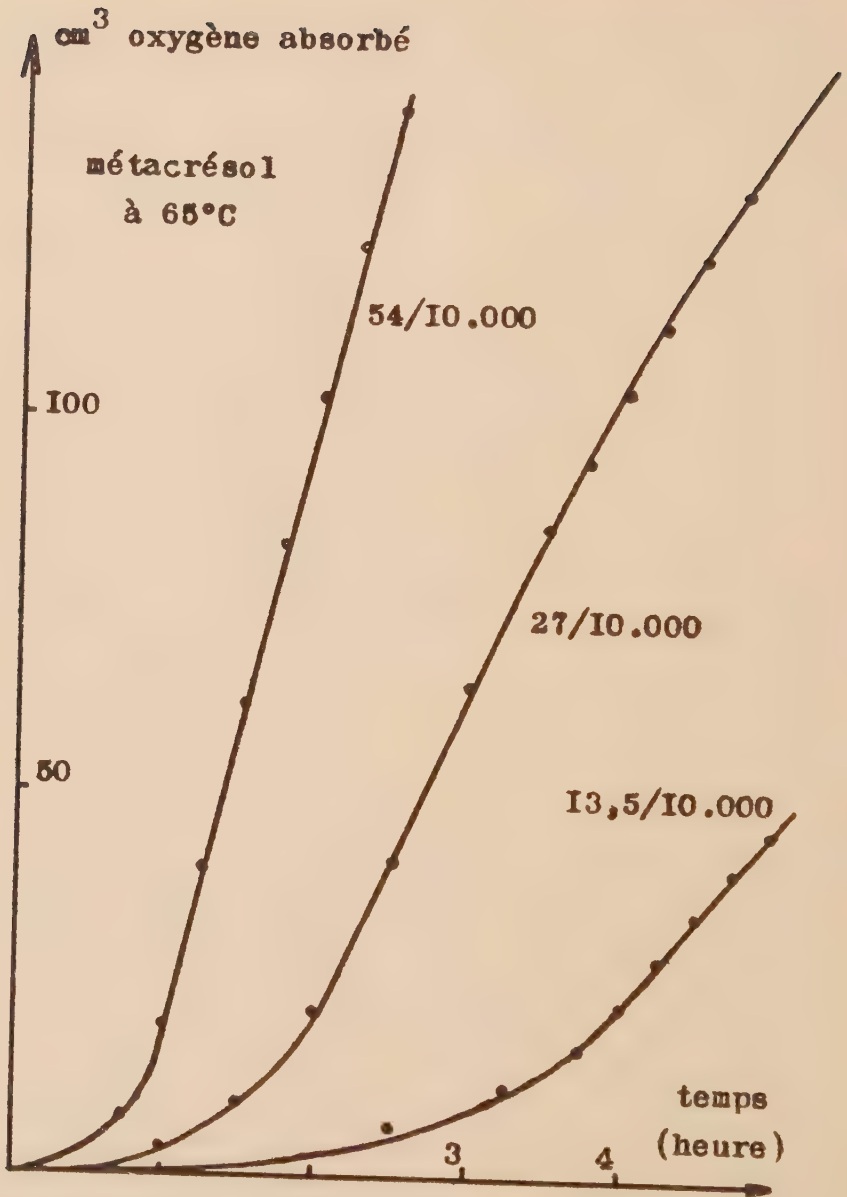


FIGURE 12 - Influence de la concentration en sodium.

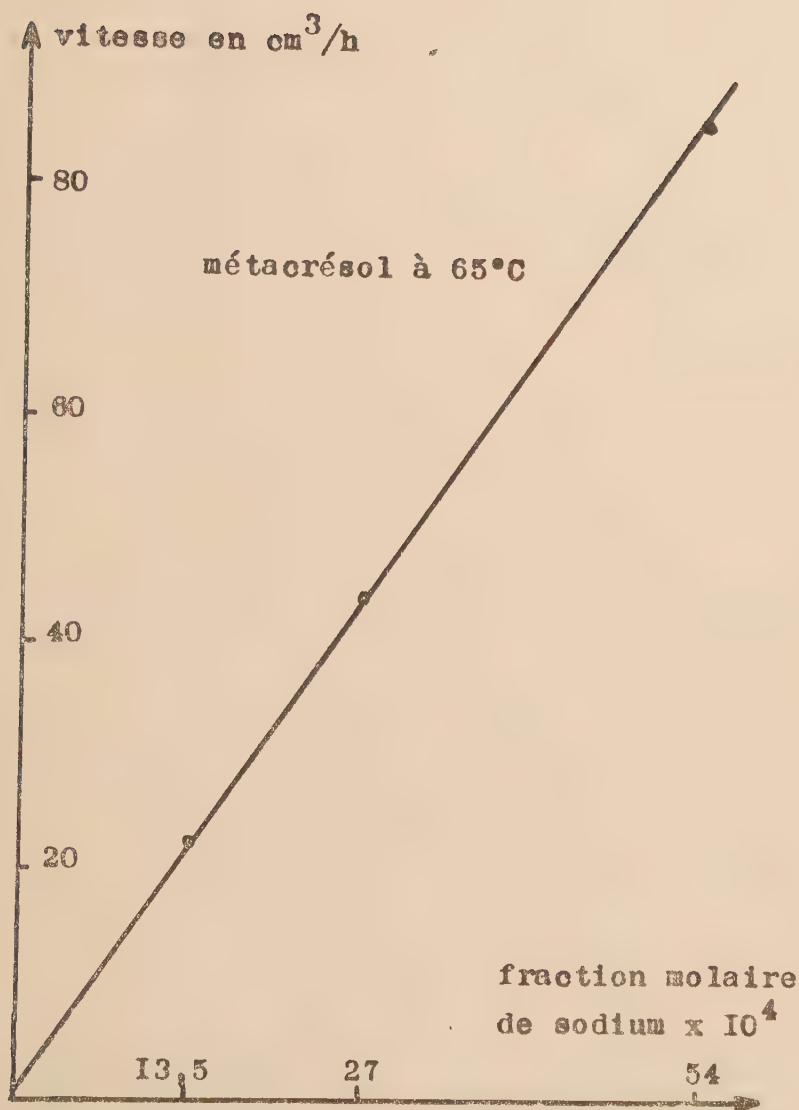


FIGURE I3 - Influence de la concentration en sodium.

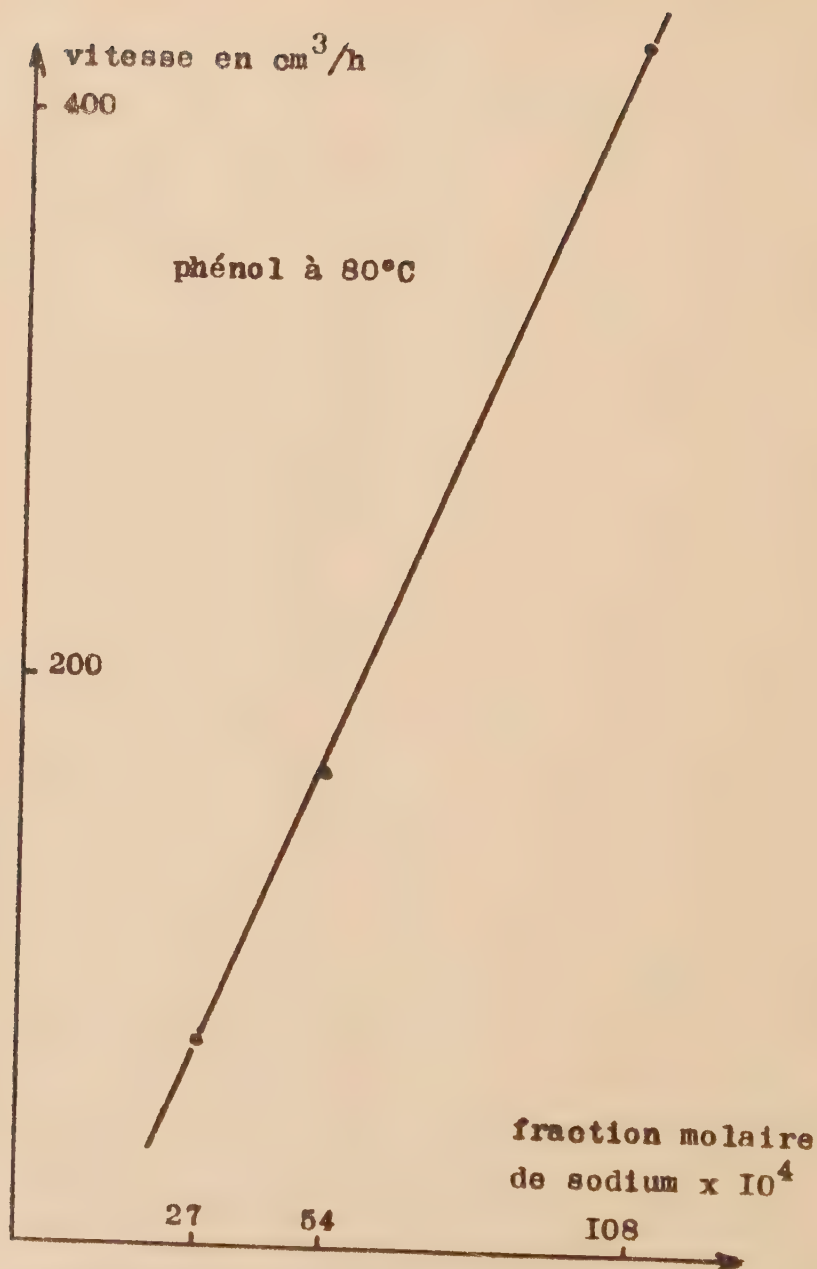


FIGURE I4 - Influence de la concentration en sodium.

montre, qu'au-dessous d'une fraction molaire en sodium égale à 17/10.000, il n'y aurait plus oxydation. Ce résultat vient probablement de la présence d'une très petite quantité d'eau dans le phénol, beaucoup plus hygroscopique que le métacrésol, quantité d'eau qui annule l'influence d'une petite fraction de sodium.

L'ensemble de ces résultats permet de dire que les phénates, formés par introduction de sodium dans les phénols, ne jouent pas, tout au moins dans une première phase, le rôle de catalyseur de réaction d'oxydation supposée des phénols, mais sont les molécules oxydées.

9 — Étude comparative des différents phénols - Influence de la température

Les figures 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 et 22 donnent les courbes d'absorption d'oxygène pour les différents phénols en fonction du temps, et à différentes températures, au cours de la période pendant laquelle il n'y a pas de dégagement d'anhydride carbonique.

On note, en premier lieu, la diminution de la durée de la phase autocatalytique, lorsque la température augmente. C'est ce que nous avons déjà remarqué au cours de l'étude de l'influence de la pression. Afin de relier directement la vitesse d'absorption à la température, nous avons cherché à appliquer la relation d'Arrhénius :

$$V = V_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

dans laquelle V est la vitesse que nous exprimerons en cm^3/h , V_0 une constante, E l'énergie d'activation exprimée en Kcal/mole , R la constante des gaz parfaits égale à $1,9872 \times 10^{-3} \text{ Kcal. deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ et T la température absolue à laquelle on opère. Cette relation s'écrit aussi :

$$\ln \frac{V_0}{V} = \frac{E}{RT}$$

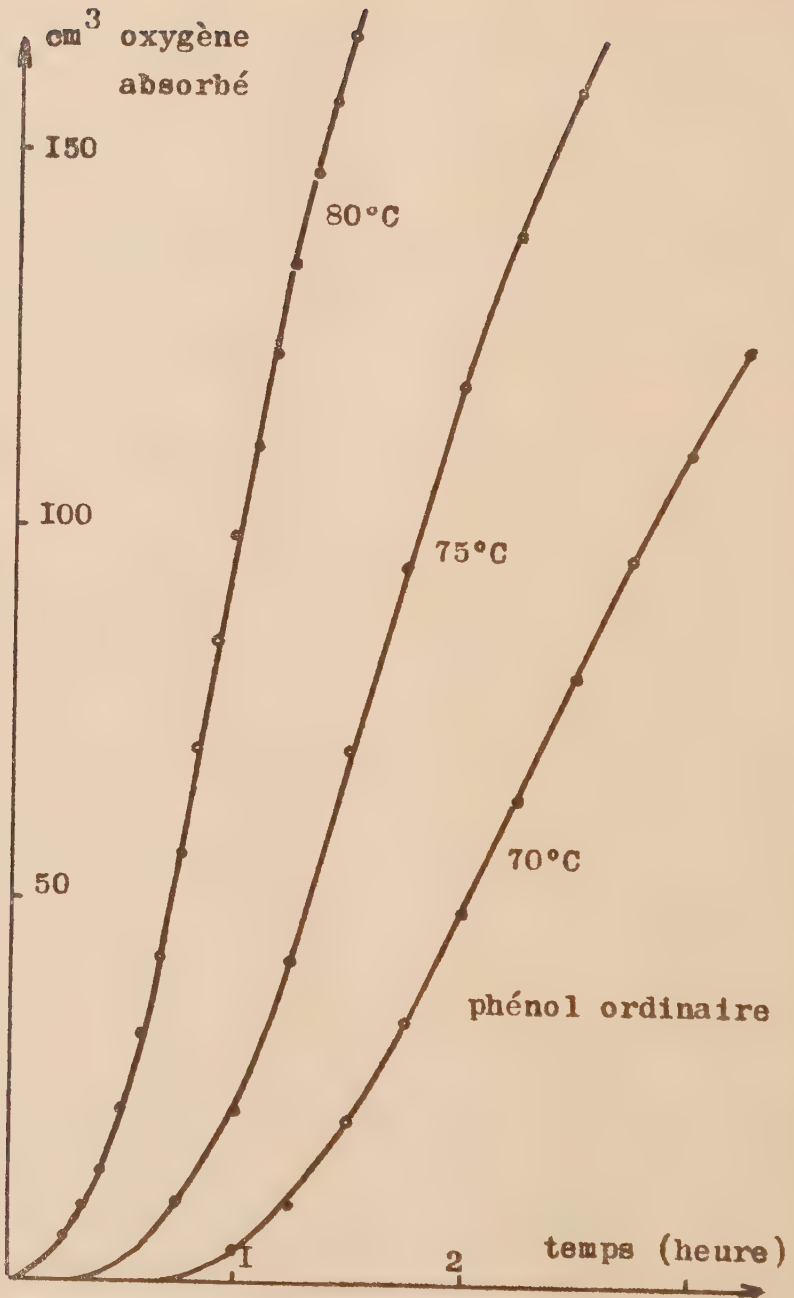


FIGURE 15 - Influence de la température.

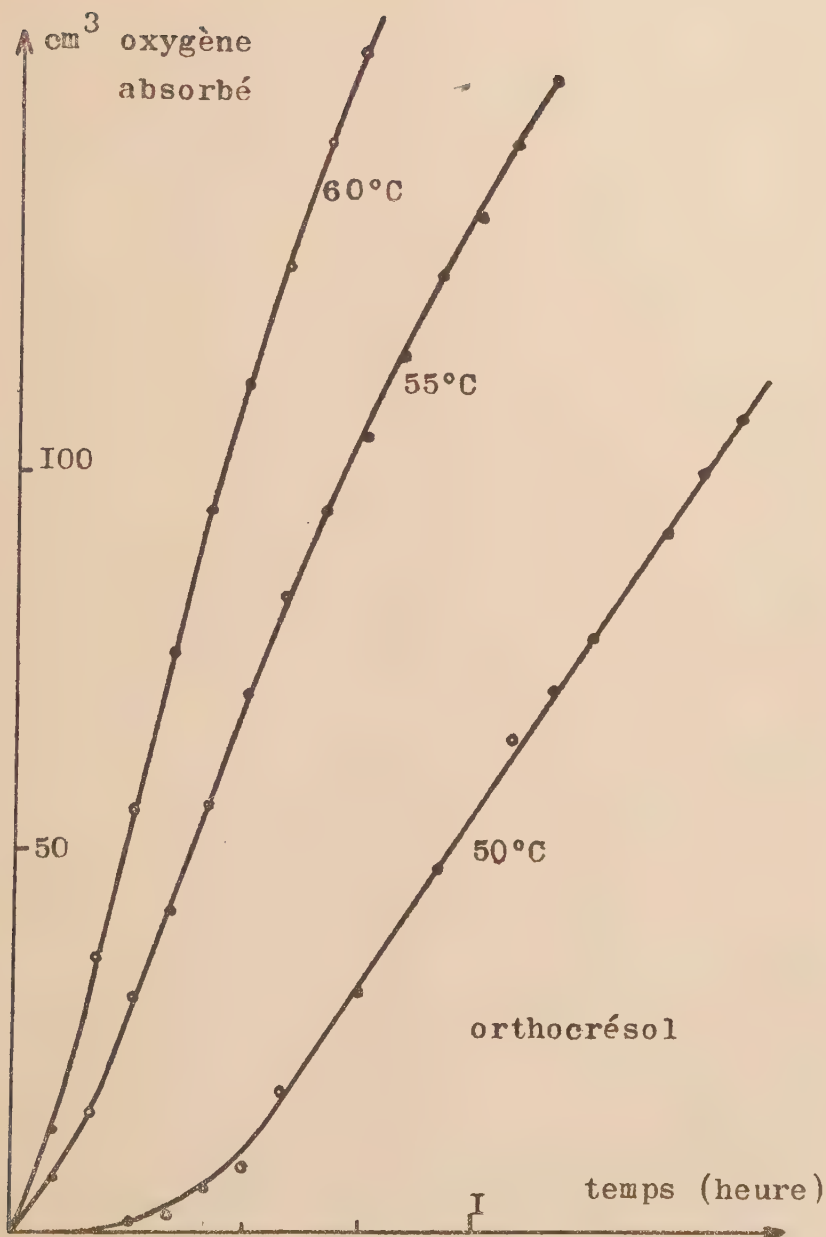


FIGURE 16 - Influence de la température.

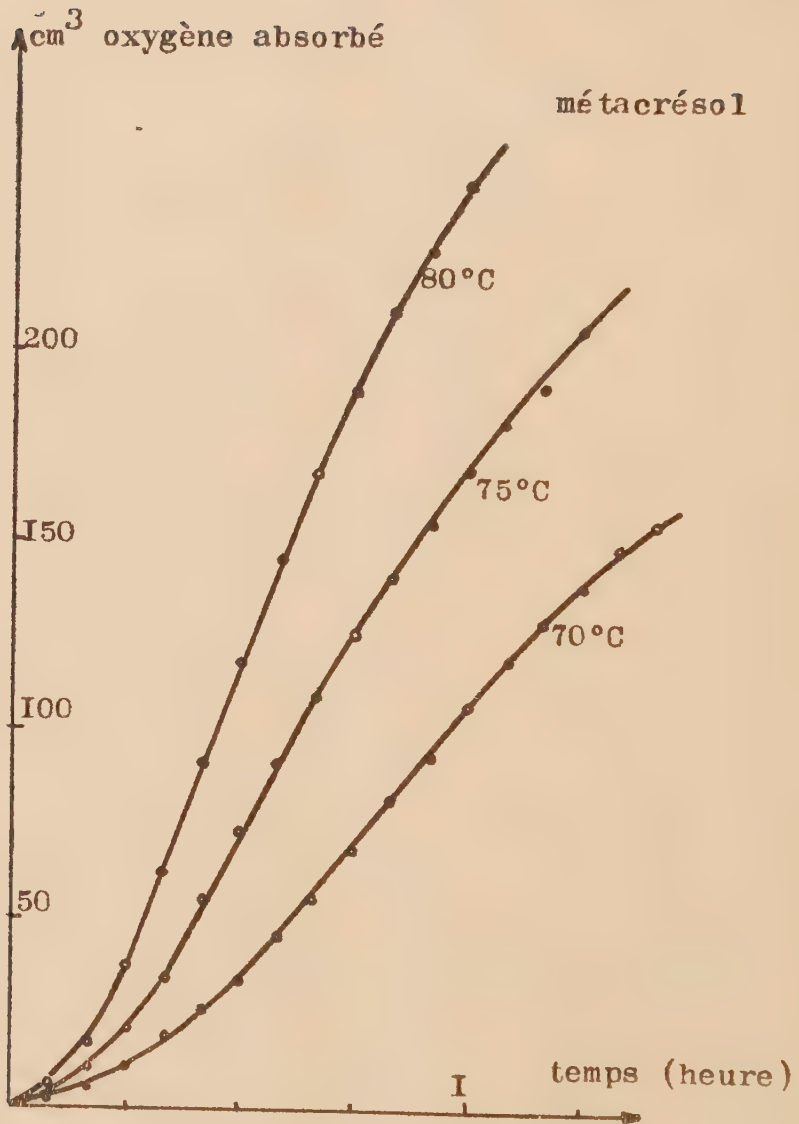


FIGURE I7 - Influence de la température.

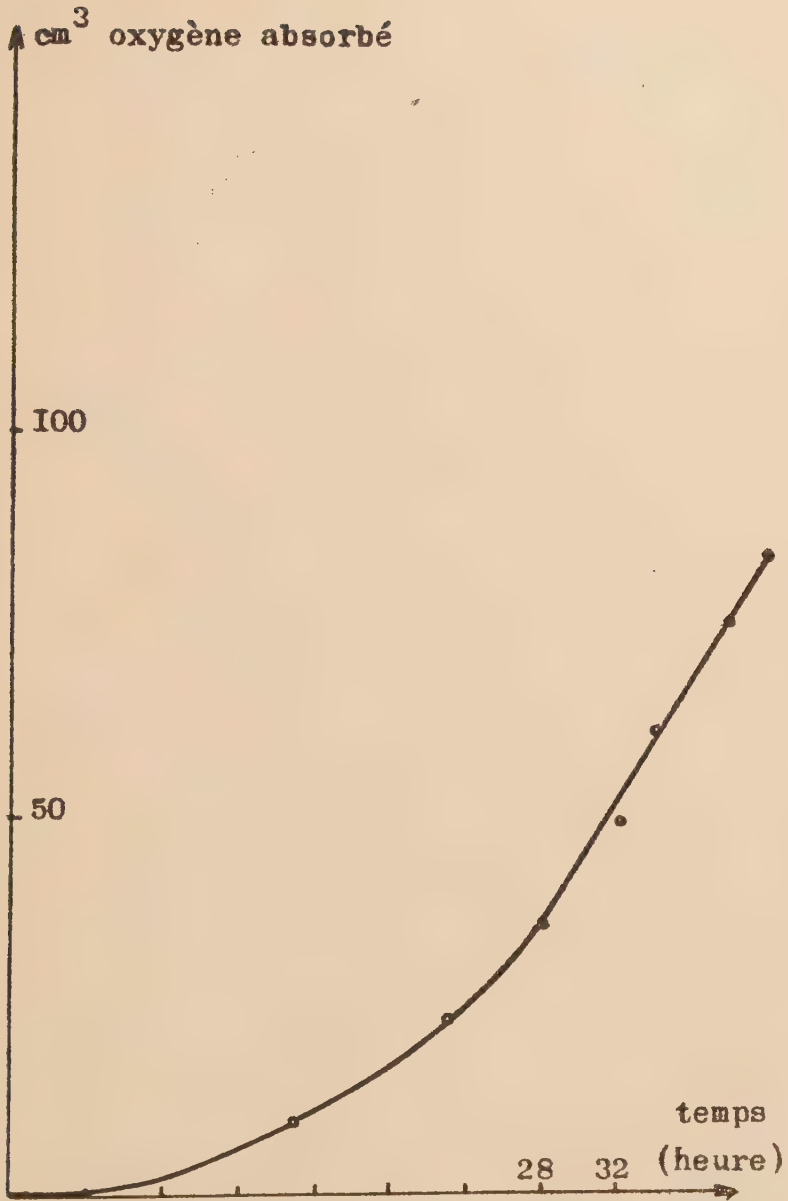


FIGURE 18 - Courbe d'absorption à 30°C
pour le méta-crésol.

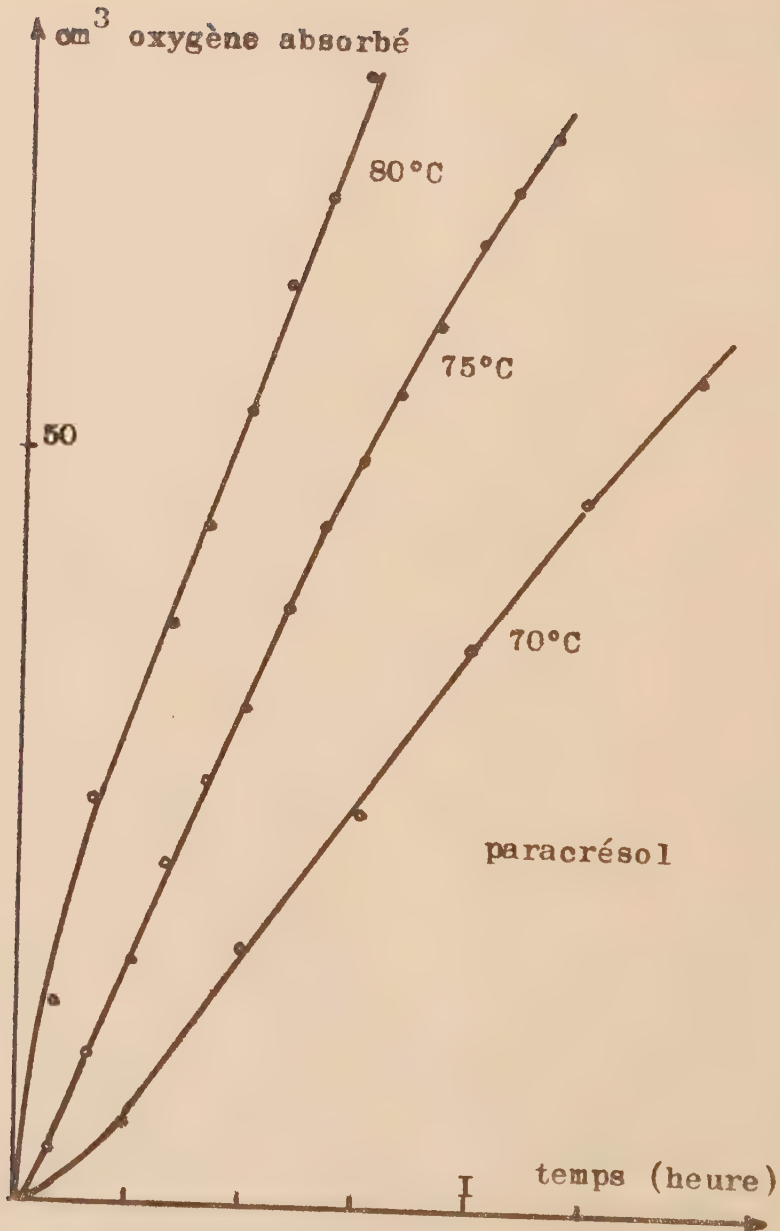


FIGURE I9 - Influence de la température.

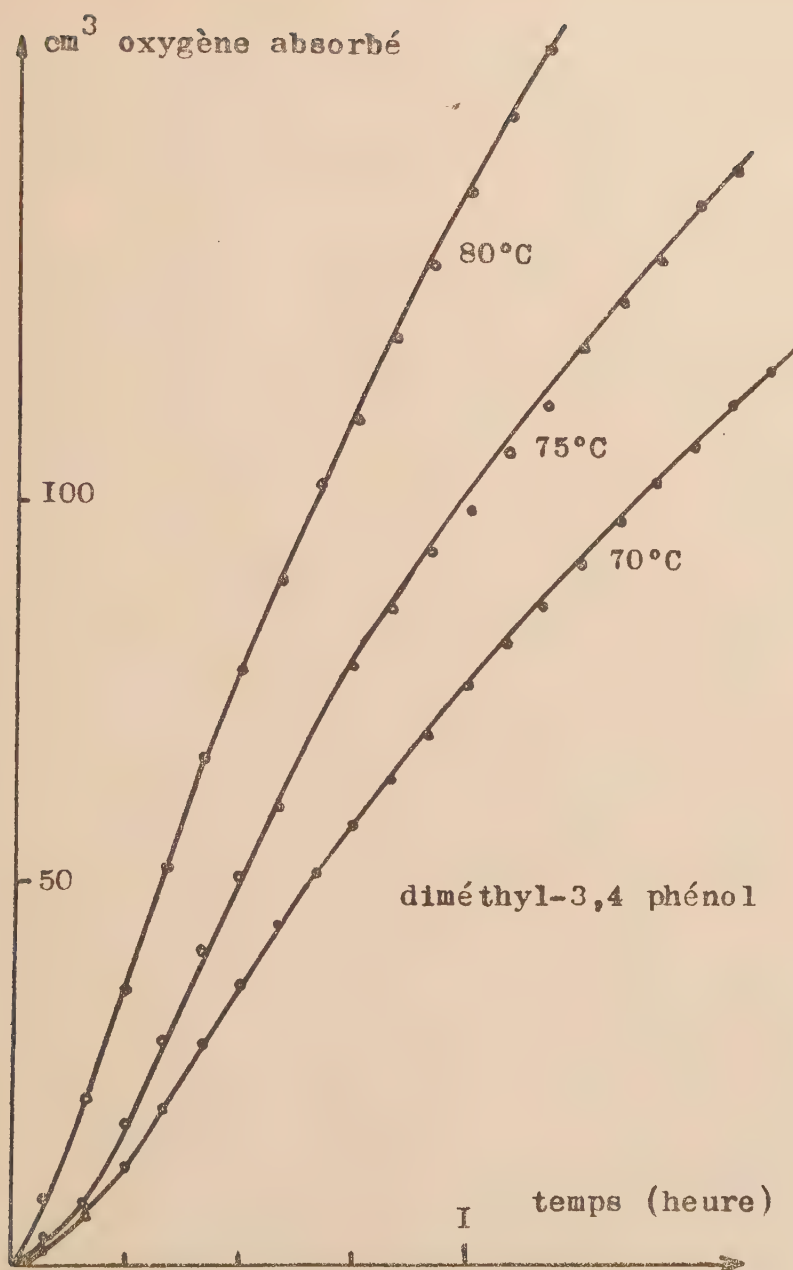


FIGURE 20 - Influence de la température.

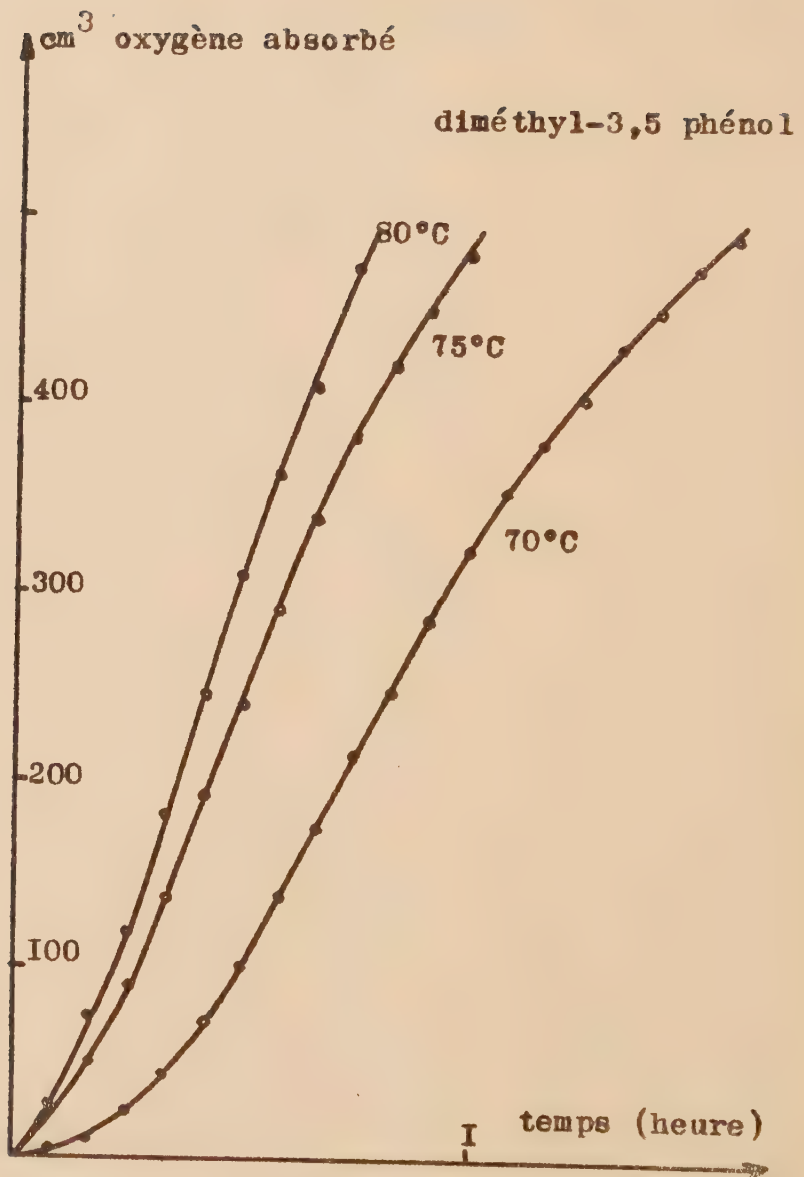


FIGURE 2I - Influence de la température.

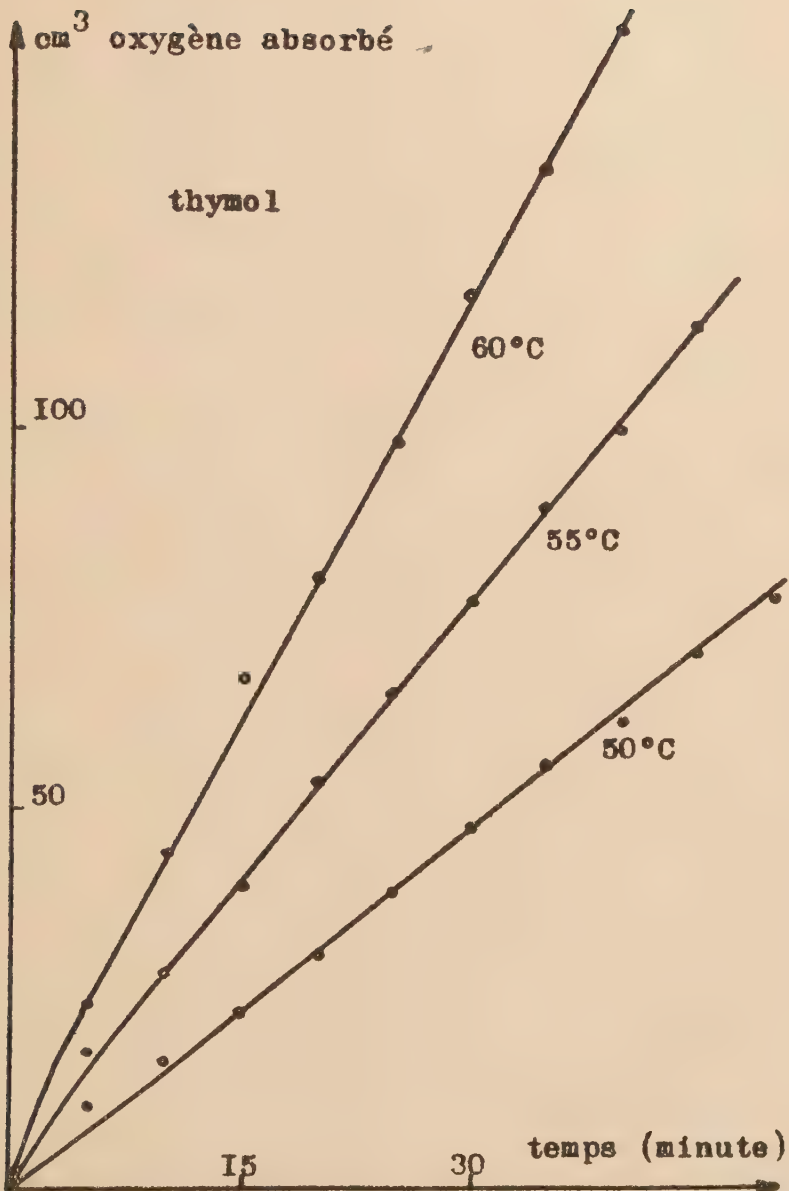


FIGURE 22 - Influence de la température.

1

et si l'on porte $\ln V$ en fonction de $\frac{1}{T}$, la courbe représenta-

tive est une droite. Les courbes des figures 23, 24 et 25 obtenues de cette manière sont bien des droites, et, de ce fait, on peut dire que les vitesses d'absorption obéissent à la relation d'Arrhénius. Les pentes des droites obtenues représentent, à un facteur constant près, les énergies d'activation caractéristiques des réactions étudiées. Nous avons donné dans le tableau VIII les vitesses déterminées à différentes températures pour les sept phénols étudiés, ainsi que les énergies d'activation correspondantes :

Les solutions de phénates dans le phénol correspondant ont une fraction molaire de sodium égale à 54/10.000, et les vitesses sont rapportées à une quantité de solution qui contiendrait 1/100 de mole de sodium.

On voit de suite qu'il est possible de classer les phénols par ordre d'oxydabilité croissante dans les conditions où nous avons opéré. Ce classement, fait à 70°, est le suivant : paracrésol, phénol, diméthyl-3,4 phénol, métacrésol, diméthyl-3,5 phénol, thymol, orthocrésol.

On doit noter la faible oxydabilité du paracrésol, du phénol et du diméthyl-3,4 phénol, et, par contre, l'oxydation facile du diméthyl-3,5 phénol, de l'orthocrésol et du thymol. Il semble ainsi que pour évaluer l'oxydabilité d'un monophénol, il faille considérer deux facteurs :

— le premier facteur est constitué par la présence ou l'absence d'un substituant en ortho de l'OH,

— le second par la présence ou l'absence d'un substituant en para de l'OH.

Un substituant en ortho augmente considérablement l'oxydabilité, la présence d'un substituant en para la diminue beaucoup. Ainsi, par exemple, l'orthocrésol est plus oxydable que le phénol ordinaire, parce qu'il est substitué en ortho de l'OH, et le paracrésol l'est moins, parce qu'il a un substituant en para de l'OH. De même, le diméthyl-3,4 phénol s'oxyde relativement lentement, du fait du groupement CH_3 présent en para de l'OH ; par contre, le thymol substitué en ortho s'oxyde assez rapidement. En ce qui concerne les substituants en méta, ils augmen-

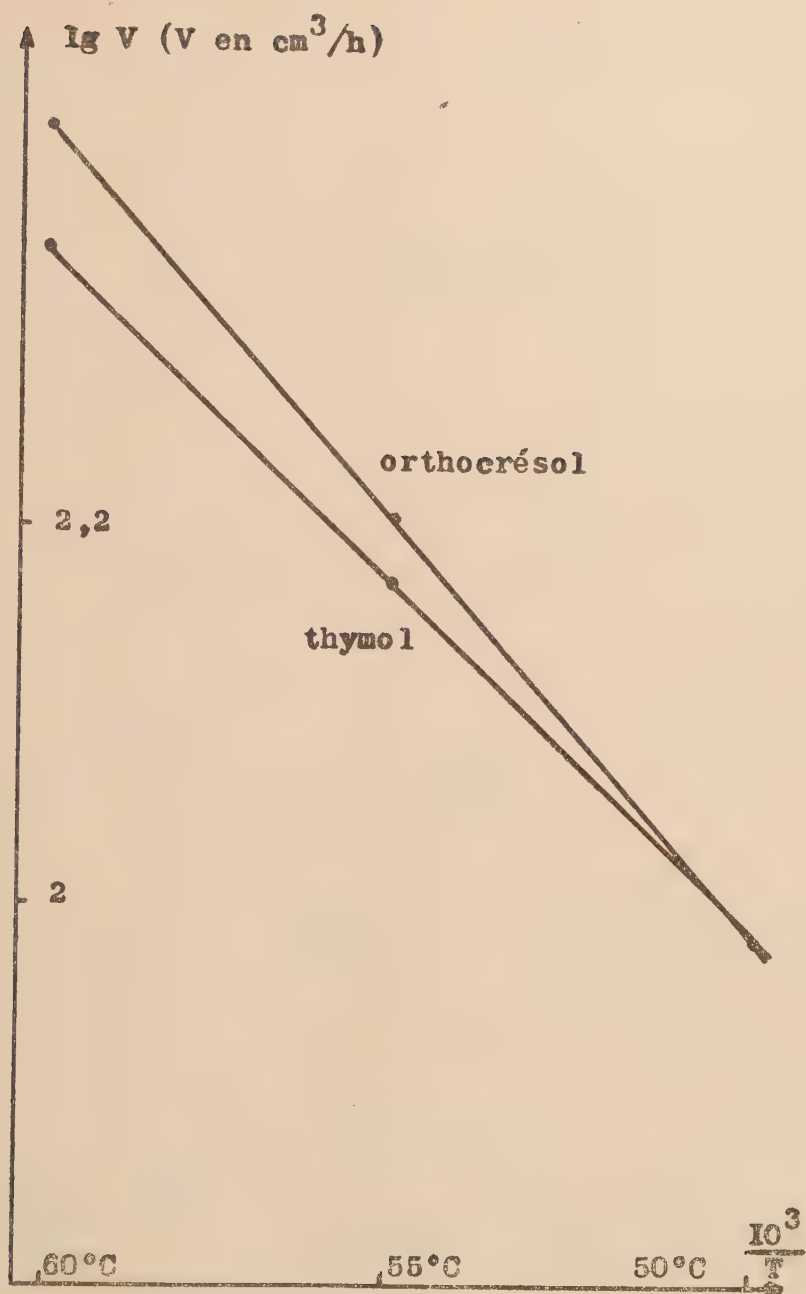


FIGURE 23 - Influence de la température sur la vitesse de réaction.

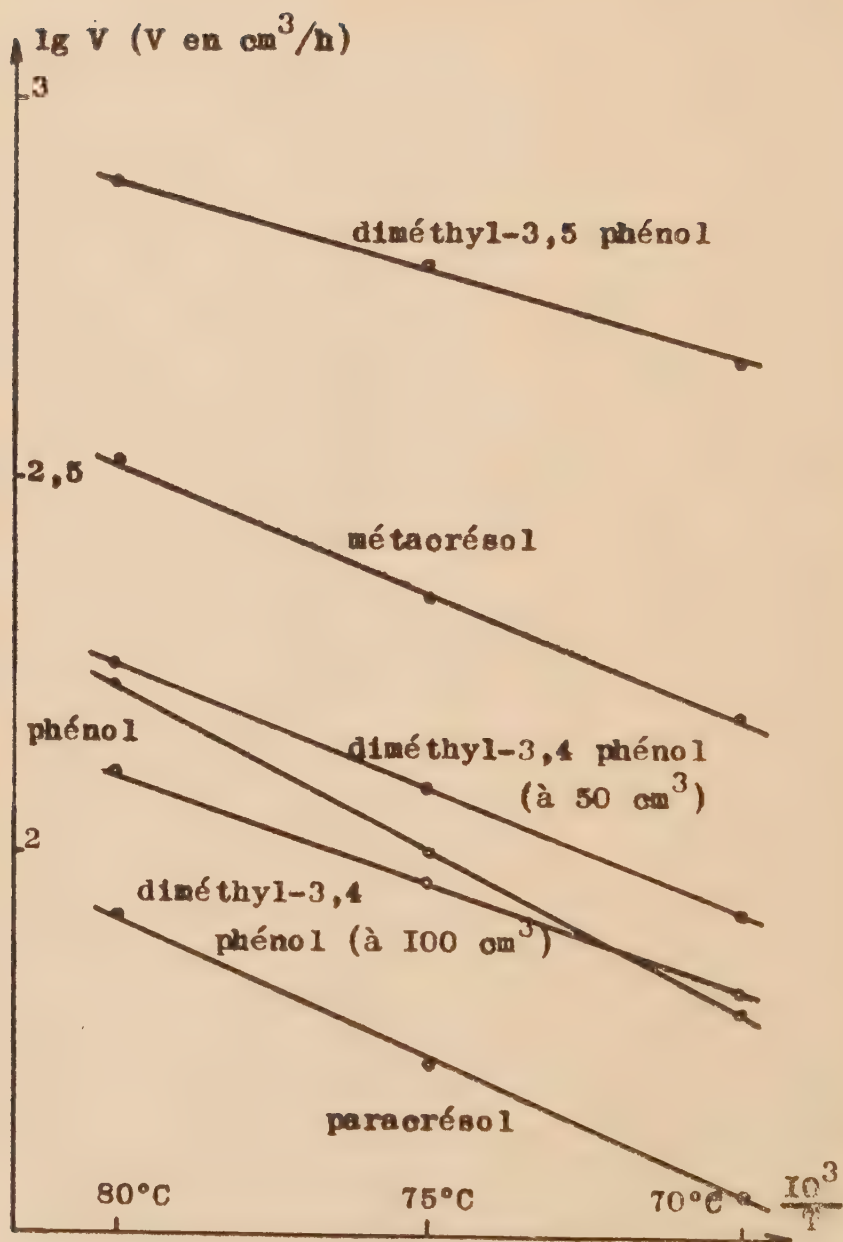


FIGURE 24 - Influence de la température sur la vitesse de réaction.

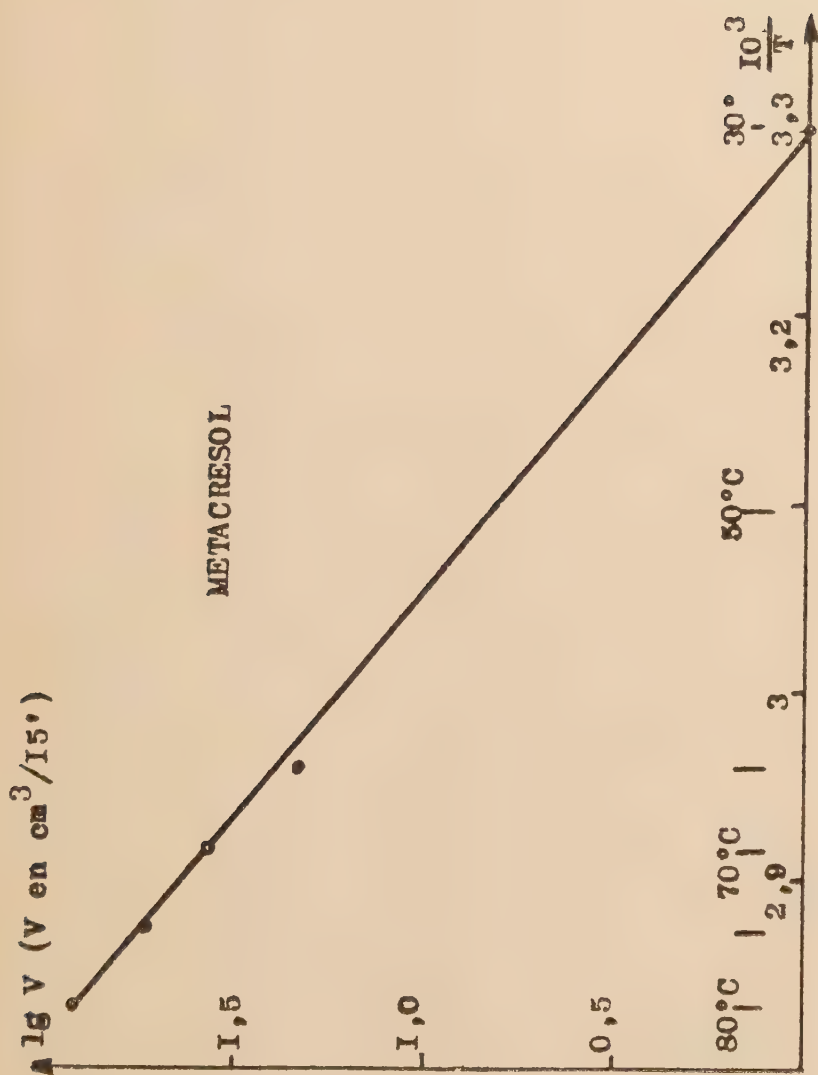


FIGURE 25 - Influence de la température sur la vitesse de réaction pour le méta-crésol.

	80°C	75°C	70°C	65°C	60°C	55°C	50°C	30°C	E
Phénol.....	168	102	62	..	..	..	..	.	24
Orthocrésol.....	...	...	640c.	..	258	160	96	.	21
Métacrésol.....	332	220	152	86	...	...	27c.	4	19
Paracrésol à 50 cm ³	84	56	36	..	...	...	..	.	21
Diméthyl-3,4 phénol	...	...	...	..	...	...	..	.	..
à 50 cm ³	180	124	84	..	...	...	..	.	18,5
à 100 cm ³	128	92	66,0	..	...	...	..	.	16
Diméthyl-3,5 phénol	784	608	448	..	248c.	...	..	.	13,5
Thymol.....	...	...	488c.	328	222	148	96	.	18

Tableau VIII - Vitesses d'absorption en cm³/h et énergie d'activation en Kcal/mole déterminées pour les différents phénols.

c. = valeur calculée.

tent la vitesse d'oxydation, comme le montrent les deux xylénols étudiés. Il n'en est cependant pas ainsi dans le cas du thymol.

D'une façon générale, on note que l'énergie d'activation, exprimée en Kcal/mole, diminue quand le nombre de substituants augmente : phénol, 24 ; phénol avec un alcoyle, de 19 à 21 ; phénol avec deux alcoyles, de 13,5 à 18,5.

Nous avons aussi cherché à comparer les vitesses déterminées, à d'autres vitesses concernant les mêmes phénols, et c'est ainsi que nous avons retenu l'étude des vitesses de réduction des phénols à 350 °C par l'hydrogène à la pression de 3141×10^3 Pa (31 atmosphères), en présence de sulfure de molybdène comme catalyseur, étude faite par V.I. Bobyshev, M.K. d'Yakova et A.V. Lozovoi [41] en 1940. Pour cela nous avons porté sur la figure 26, en abscisses les différents phénols et en ordonnées, d'une part l'inverse des vitesses de réduction trouvées par les auteurs cités, et, d'autre part, nos vitesses d'oxydation. Mis à part le cas du diméthyl-3,4 phénol, qui a comparativement, à la fois une faible vitesse de réduction, et aussi une faible vitesse d'oxydation, on voit que les deux courbes obtenues sont semblables. Ainsi les vitesses d'oxydation varient approximativement comme l'inverse des vitesses de réduction.

La courbe tracée en pointillé donne les inverses des abaissments cryométriques provoqués par un mole pour cent d'impureté, abaissments déterminés par les auteurs déjà cités [7] et par M.F. Berny dans le cas du thymol. Il est intéressant de noter que les vitesses d'hydrogénation et les inverses des vitesses d'oxydation varient suivant le phénol envisagé, de la même façon que les abaissments cryométriques. Il y a là un résultat expérimental qui montre une même influence des substituants sur une propriété physique, et sur des vitesses de réactions chimiques.

10 — Application de la relation d'additivité de Hammet

Nous nous sommes proposés de vérifier la relation d'additivité de Hammet. Cet auteur a établi qu'il existait entre les constantes relatives aux composés d'une même série fonctionnelle une relation semi-empirique de la forme :

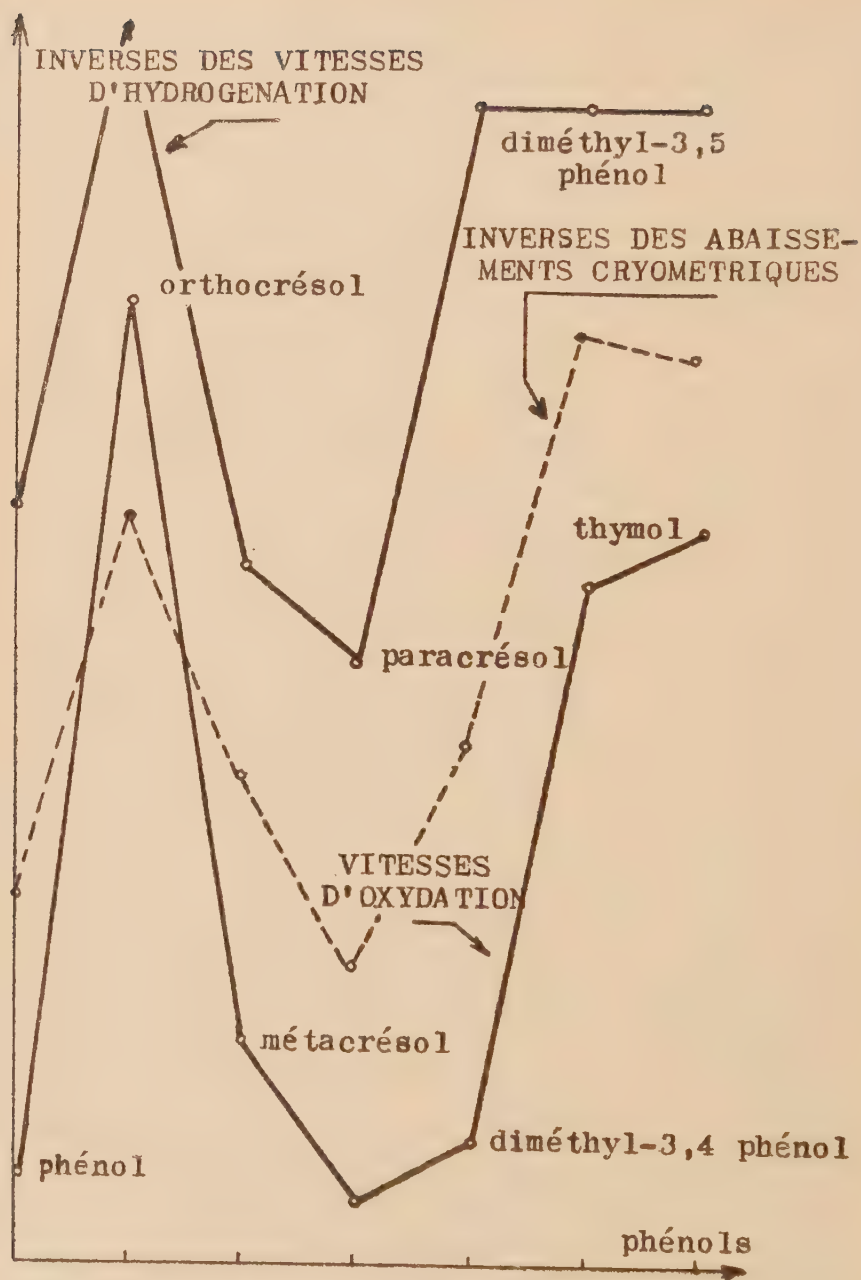


FIGURE 26 - Etude comparative des constantes déterminées pour les différents phénols.

$$\lg K_x - \lg K_h = \rho \times \sigma_x \text{ où}$$

K_h est la constante relative au dérivé non substitué.

K_x celle relative au dérivé substitué.

ρ une constante caractéristique de la série.

σ un coefficient qui dépend de la nature et de la position du substituant. Ainsi pour un substituant déterminé, il existe un σ_p et un σ_m . On doit noter que la relation sous sa forme simple ne s'applique pas aux dérivés ortho. La relation d'additivité de Hammett dit, tout au moins en première approximation, que les σ sont additifs.

On a alors, en désignant par K_{ph} , K_{mc} , K_{pc} , K_{3-4} , K_{3-5} , respectivement les constantes relatives au phénol, au métacrésol, au paracrésol, aux diméthyl-3,4 et -3,5 phénols :

$$\begin{aligned} \lg K_{mc} - \lg K_{ph} &= \rho \cdot \sigma_m \\ \lg K_{pc} - \lg K_{ph} &= \rho \cdot \sigma_p \\ \lg K_{3-4} - \lg K_{ph} &= \rho(\sigma_m + \sigma_p) \\ \lg K_{3-5} - \lg K_{ph} &= 2 \rho \cdot \sigma_m \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} \lg K_{mc} + \lg K_{pc} &= \lg K_{ph} + \lg K_{3-4} \\ 2 \lg K_{mc} &= \lg K_{ph} + \lg K_{3-5} \end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned} K_{ph} \times K_{3-4} &= K_{mc} \times K_{pc} \\ K_{ph} \times K_{3-5} &= K_{mc}^2 \end{aligned}$$

Appliquant ces relations aux énergies d'activation déterminées, nous avons trouvé qu'elles se vérifiaient avec une approximation de l'ordre de 10 %. Compte tenu du fait que l'erreur sur l'énergie d'activation peut valoir 10 %, on peut considérer que la relation d'additivité de Hammett est vérifiée avec une bonne précision.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DES PRODUITS D'OXYDATION

DIFFICULTES DE L'ANALYSE

L'étude des corps formés par oxydation des phénols purs, contenant de petites quantités de sodium à l'état de phénolate, s'est avérée complexe pour trois raisons :

La première est que les produits d'oxydation sont en petites quantités dans une grande masse de phénol ; ensuite, le mélange réactionnel étant coloré, il n'est pas possible de caractériser les substances formées par colorimétrie, alors que cette méthode est spécialement adaptée au dosage de traces. Enfin, comme on le verra par la suite, il semble que la principale substance soit de nature colloïdale, ce qui élimine la possibilité de faire des séparations quantitatives.

CHAPITRE PREMIER

PROPRIETES DU MELANGE REACTIONNEL APRES OXYDATION

1 — Modification du point de fusion et de la conductivité spécifique

Nous avons opéré avec environ 100 g de phénol, à 80 °C, et sous une pression d'oxygène de l'ordre de 667×10^3 Pa (500 mm de mercure). Après une absorption de 111 cm³ d'oxygène par une quantité de produit correspondant à 1/100 d'atome gramme de sodium, le point de fusion s'est trouvé abaissé de 2/10 de degré. Après une nouvelle absorption de 142 cm³ d'oxygène, nous avons noté un abaissement de 5/10 de degré. A la suite de ces deux absorptions, la conductivité spécifique est passée de $33 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $18 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

On voit de suite que les nouvelles molécules formées après la première absorption sont en petit nombre ; elles ne représentent, environ, que le tiers des molécules de phénate présentes. L'abaissement augmente par contre au cours de la deuxième absorption, et les modifications trouvées ne sont pas dans le même rapport que les quantités d'oxygène absorbées. La première absorption correspond à la période d'oxydation ne comportant pas de dégagement d'anhydride carbonique. Pour la seconde, il y a départ de gaz carbonique, donc dégradation et production d'un plus grand nombre de particules étrangères, ce qui se traduit par un abaissement cryoscopique plus important. La faible diminution de la conductivité spécifique, conductivité qui est liée essentiellement, comme on l'a vu, aux molécules de phénates, ne permet pas de préciser le phénomène étudié.

2 — Etude de la coloration

Nous avons opéré à 80 °C, sur le phénol ordinaire contenant une fraction molaire de sodium égale à 54/10.000. Six échantillons ont été mis en oxydation pendant des temps plus ou moins longs, allant de 3/4 d'heure à 2 heures. Immédiatement après l'expérience, un prélèvement d'environ 1 cm³ de produit était pesé et dissous dans 50 cm³ d'alcool éthylique absolu. La courbe d'absorption, faite en différentiel avec une solution de phénol non oxydé à la même concentration, dans le visible et le très proche ultraviolet, et tracée à l'aide d'un spectrophotomètre Jean et Constant, montre que, quelle que soit la quantité d'oxygène absorbée, le maximum se situe toujours à 3950-3975 Å. Ainsi, la coloration ne change pas au cours de l'absorption.

En préparant différentes solutions à partir du phénol le plus oxydé, nous avons trouvé que la variation de la densité optique en fonction de la concentration en produit coloré suivait la loi de Beer. La courbe de la figure 28 donne donc les variations de la concentration en produit coloré en fonction de la quantité d'oxygène absorbée. Dans un premier temps, on voit que ces deux grandeurs sont proportionnelles ; par la suite, la coloration n'augmente pas aussi vite que l'absorption d'oxygène. Ainsi, dans la première phase, l'oxygène sert-il au moins en partie à former un produit coloré.

Comme on peut le voir sur la figure 27, et le thymol mis à part, les maximums d'absorption varient très peu d'un phénol à l'autre. On peut aussi noter que la benzoquinone dans le phénol sodé non oxydé présente le même maximum. Par contre, après oxydation, ce mélange réactionnel n'est plus jaune mais noir et absorbe également dans tout le spectre visible. On peut donc penser qu'il se forme une substance à structure quinonique comme la plupart des auteurs le supposent généralement dans de tels cas [42] mais que, par contre, il n'y a jamais apparition de quinone à l'état libre.

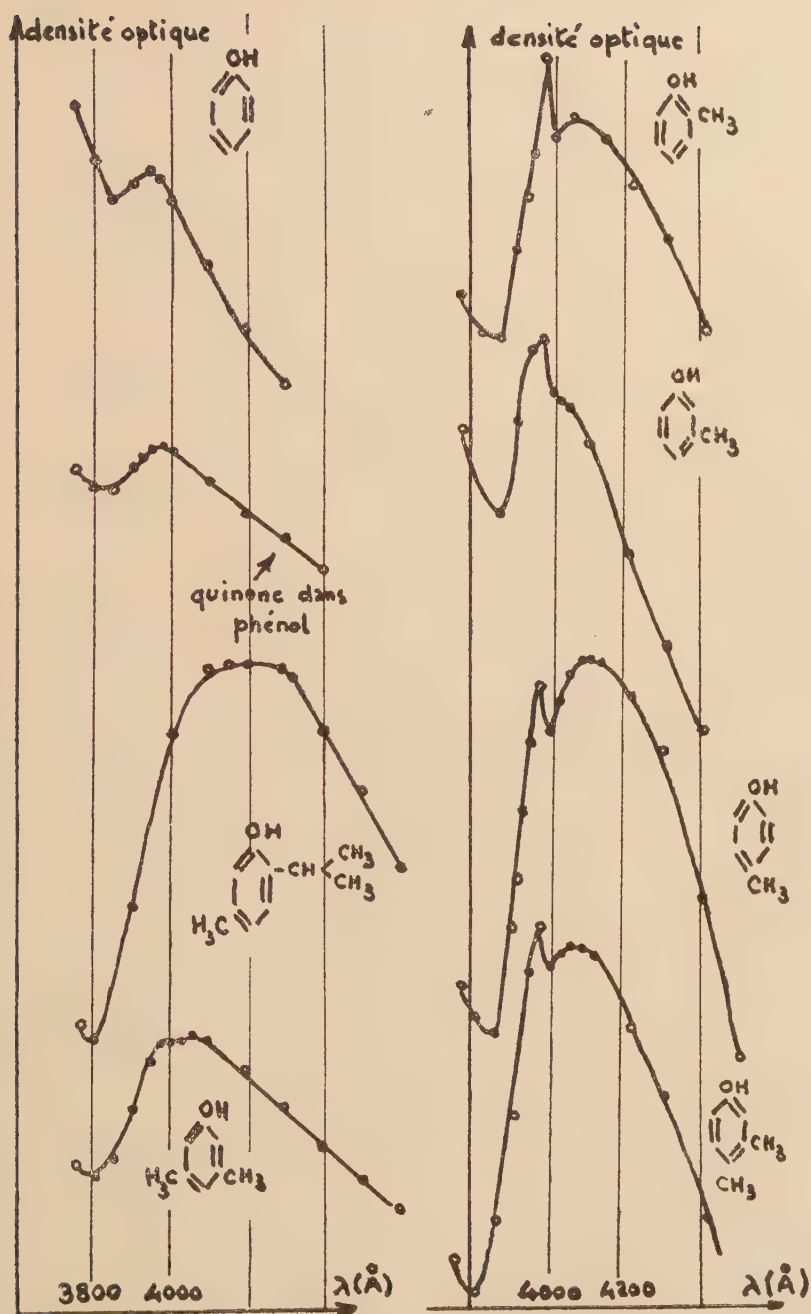


FIGURE 27 - Courbes d'absorption des phénols oxydés.

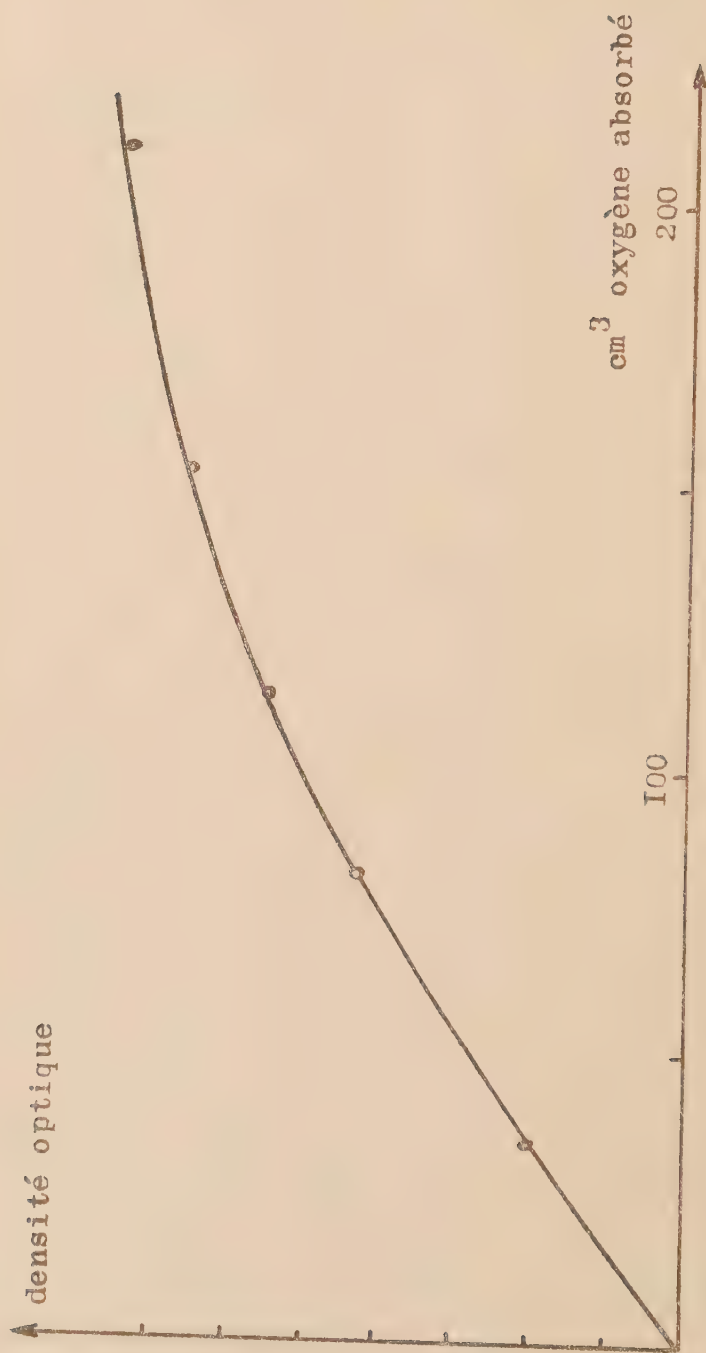


FIGURE 28 - Variation de la densité optique avec la quantité d'oxygène absorbé.

CHAPITRE II

RECHERCHE ET SEPARATION DES PRODUITS D'OXYDATION

1 — Recherche des peroxydes et des acides

Juste après oxydation, nous avons agité le mélange réactionnel (100 g d'orthocrésol ou de thymol à 54/10.000 de sodium) avec 100 cm³ d'acide chlorhydrique 0,2N. Après décantation, nous avons recherché dans la phase aqueuse les peroxydes par la méthode de dosage exposée par Stig Veibel [43], qui consiste en une oxydation de l'acide iodhydrique en iode à la température ordinaire à l'abri de la lumière. On attend 24 heures et on opère avec un témoin. Nous avons vérifié l'application de cette méthode avec le peroxyde de benzoyle dissous avec un peu d'alcool. Les résultats obtenus ont été suffisamment précis pour permettre de conclure à la présence de peroxydes à l'état de traces, et cela quel que soit le degré d'avancement de la réaction d'oxydation. Nous avons vérifié que le passage des peroxydes dans la phase aqueuse n'était pas gêné par l'insolubilité de ces corps dans l'eau, en procédant à une nouvelle agitation : aucune trace de peroxyde n'a alors été trouvée. Le même dosage effectué avec le phénol non encore oxydé indique l'absence de peroxydes.

L'ensemble de ces résultats montre que l'oxydation des phénols en présence de sodium par l'oxygène se fait par l'intermédiaire d'un peroxyde qui est détruit au fur et à mesure de sa formation.

On peut naturellement se demander s'il ne s'agit pas de quinones au lieu de peroxydes. Nous avons déjà vu qu'il était peu probable que le milieu réactionnel contienne des quinones à l'état libre. De plus, la solution aqueuse chlorhydrique est parfaitement incolore.

Le dosage des acides dans la solution précédente par la soude en présence de phénolphthaléine ne met en évidence aucune quantité notable d'acides organiques, compte tenu de l'acide chlorhydrique et du sodium présents dans cette solution.

2 — Séparation des produits d'oxydation

a) *Par distillation sous vide.*

Nous avons effectué, en premier lieu, des distillations sous vide afin d'être dans les meilleures conditions pour ne plus oxyder ou dégrader les produits formés. Nous avons opéré sous un vide tel que la température soit voisine de 70 °C. Après élimination de tout le phénol, nous avons récupéré une substance se détachant assez facilement du verre. Elle se présente sous l'aspect de paillettes noires, brillantes et cassantes, qui, lorsqu'elles sont pilées au mortier, donnent une poudre brune. Notons que le phénol distillé, recueilli à la température de l'azote liquide, est parfaitement blanc et a un point de fusion qui correspond à moins d'une mole pour cent d'impureté.

Pour séparer le sodium du produit d'oxydation, nous avons dissous les produits obtenus dans une solution de soude environ 2N. L'apport d'acide chlorhydrique 2N fait apparaître vers pH 3,5 des flocons bruns ; en même temps la solution, qui était fortement colorée, devient très claire. Remarquons de suite que cette méthode de séparation est celle décrite par Eller et Koch [44] pour séparer les acides humiques.

Les flocons bruns obtenus sont filtrés, lavés et séchés à l'étuve à 70 °C. Au cours du séchage, ils perdent beaucoup d'eau et se rassemblent pour prendre l'aspect du produit précédemment décrit.

b) *Par entraînement à la vapeur d'eau.*

Afin d'opérer plus commodément, nous avons séparé les produits d'oxydation du gros excès de phénol en faisant des entraînements à la vapeur. A la fin de l'expérience, les produits d'oxydation forment dans le ballon d'entraînement une masse brune, visqueuse, que l'on dissout comme précédemment dans

la soude, et reprécipite par l'acide chlorhydrique. Le produit obtenu a encore le même aspect que les produits déjà décrits.

On peut remarquer que, lors de l'entraînement à la vapeur, l'orthocrésol recueilli, par exemple, est parfaitement blanc. Ceci confirme qu'il n'y a pas de quinone parmi les produits d'oxydation ; dans le cas contraire, en effet, les quinones entraînables à la vapeur d'eau, passeraient avec le phénol, ainsi que nous l'a montré une expérience réalisée avec un mélange de phénol ordinaire et de faibles quantités de quinone. Contrairement à l'orthocrésol, le thymol entraîné était très légèrement jaune, mais ne donnait pas lieu à un brunissement lorsqu'on le chauffait à l'air. On peut donc penser que, dans le cas de ce phénol, une fraction probablement très faible des produits d'oxydation était entraînable à la vapeur d'eau.

Les solutions aqueuses et phénoliques, obtenues au cours de l'entraînement à la vapeur, ont toutes été agitées avec de l'éther. Les phases éthérées obtenues ont toujours laissé déposer, par évaporation, de très petites quantités de substances brunes plus ou moins visqueuses, similaires aux substances précédemment décrites.

CHAPITRE III

PROPRIETES DES SUBSTANCES OBTENUES

Nous avons borné notre étude à celle des produits d'oxydation de l'orthocrésol et du thymol, puisque ces phénols sont, comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, les plus oxydables parmi les phénols étudiés et sont, de ce fait, seuls susceptibles de donner des quantités appréciables de produit d'oxydation. Cependant, certains résultats concernant le phénol ordinaire ont aussi été ajoutés.

1° Points de fusion. Solubilités

Les produits d'oxydation de l'orthocrésol et du thymol ne présentent pas de fusion franche. Chauffés au bain de mercure, ils deviennent visqueux et se décomposent entre 110 et 120 °C. L'étude de la solubilité de ces produits a montré qu'ils étaient facilement solubles dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone, le phénol, l'anisol et la pyridine. Ils sont, par contre, pratiquement insolubles dans l'éther de pétrole, l'éther éthylique, le cyclohexane, le benzène, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone.

Avec l'eau une lente dispersion se manifeste : au cours des lavages par exemple, l'eau, claire au début, se colore peu à peu en jaune très clair. On doit noter que la solubilité est fonction du degré de séchage de ces substances, et bien secs ces produits se dissolvent difficilement dans les solutions alcalines.

2° Structure X

Un radiogramme de poudre, fait dans le service de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences de Lyon, révèle que le produit d'oxydation du phénol ordinaire est amorphe.

On obtient, en effet, un anneau de diffusion correspondant à des $\lambda/2 \sin \Theta$ compris entre 3,05 et 5,15 Å.

3° Spectres infrarouges

Grâce au Centre de Microanalyse de la chaire de Chimie organique de Lyon, nous avons eu la possibilité de réaliser les spectres infrarouges des substances préparées dans le bromure de potassium. Les figures 29 et 30 donnent les spectres obtenus. La comparaison de ceux-ci avec le spectre d'un acide humique naturel, obtenu par F. Scheffer et R. Kickuth [46], et ceux de P. Charpin-Cornec [45] pour un autre acide humique naturel et pour des acides polyphénols humiques, montre une certaine similitude. On peut noter en particulier une transmission maximale pour 5,5 μ , et parmi les fortes bandes d'absorption, celle à 3 μ correspondant au groupement OH associé, ainsi que celles à 6,25-8,3-8,5 μ . Les spectres des produits d'oxydation du phénol, représentés figure 29, avec sodium et sans sodium, sont parfaitement identiques. Ceci montre qu'aucun produit en proportion notable, autre que la substance obtenue, n'est perdu au cours de la précipitation par l'acide chlorhydrique ; le produit avec sodium est, en effet, celui qui a été récupéré après distillation sous vide, donc sans perte.

On peut noter que les bandes d'absorption trouvées pour les produits d'oxydation sont aussi celles du phénol correspondant ; seule une bande située à 12 μ pour le phénol ordinaire, 12,2 μ pour l'orthocrésol et à 12,3 μ pour le thymol, fait exception et a été signalée pour la première fois par P. Charpin-Cornec [45] pour les acides polyphénols-humiques.

Pour le produit d'oxydation du phénol ordinaire, par exemple, on peut attribuer suivant A. Hidalgo et C. Otéro [48] les bandes d'absorption observées aux modes de vibrations suivants :

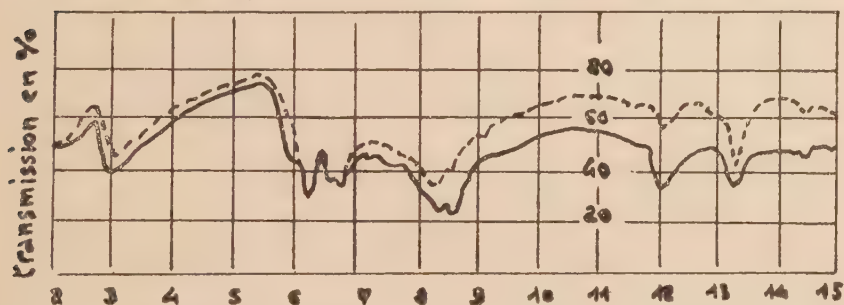
- 3 μ : groupement OH associé.
- 6,25 μ : vibrations de valence ν (C = C).
- 8,3-8,5 μ : vibrations de déformation plane de CH.
- 13,25 μ : vibration de déformation gauche du groupement CH.



Acide humique naturel ① d'après Scheffer et Kickuth (46)

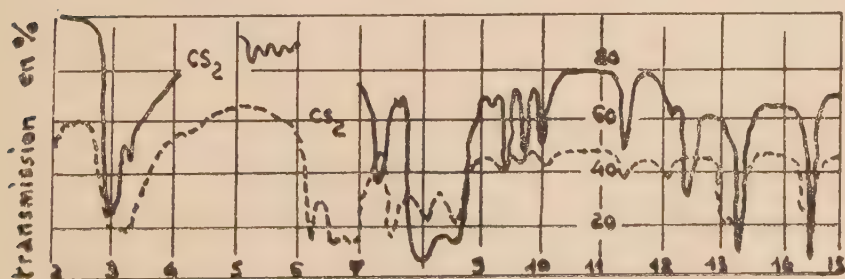
② d'après Charpin-Cornec (45)

Acide hydroquinone-humique --- d'après Charpin-Cornec (45)



Acide humique du phénol : --- avec sodium

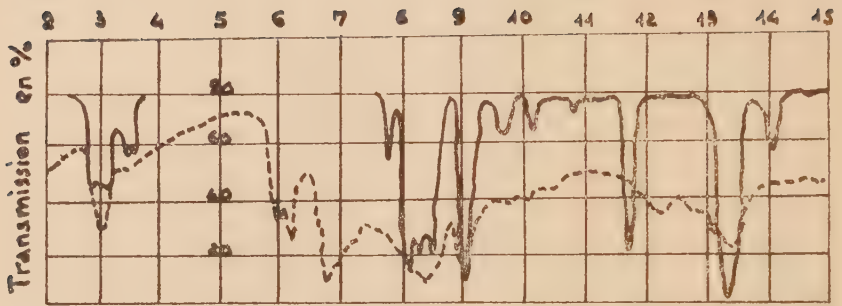
— sans sodium



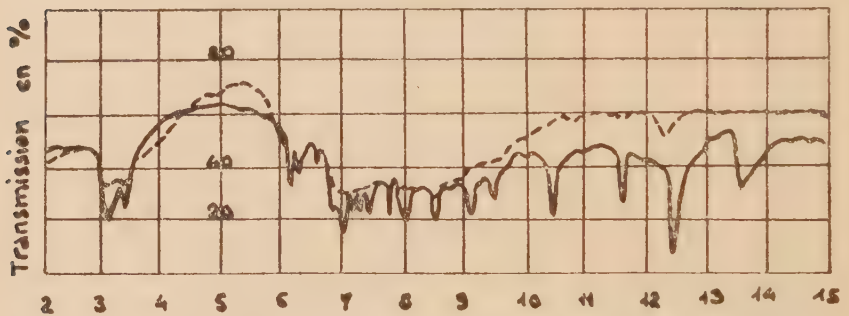
Phénol dans CS_2 — .

Phénate de sodium pastillé dans KBr --- .

FIGURE 29 - Spectres infrarouges.



Orthocrésol dans CS₂ ——— d'après R.A. FRIEDEL (2)
Acide humique de l'orthocrésol dans KBr ----



Thymol dans KBr ———
Acide humique du thymol dans KBr ----

FIGURE 30 - Spectres infrarouges.

La coïncidence de ces bandes, observées avec le phénol et son produit d'oxydation, montre que ce dernier conserve une structure phénolique.

4° Microanalyses

Les microanalyses des produits d'oxydation que nous avons obtenus ont été faites par les soins du Centre de Microanalyse de la Chaire de Chimie Organique de Lyon. On doit noter de suite que les valeurs trouvées sont fonction des conditions d'obtention de ces corps, et qu'elles peuvent varier beaucoup d'un échantillon à un autre, séchés par exemple à l'air à des températures différentes. Eller et Koch [44] ont d'ailleurs indiqué, dans l'étude du produit d'oxydation du phénol ordinaire par le persulfate de potassium en solution alcaline, qu'ils n'avaient pas pu obtenir des valeurs numériques bien définies. Cependant, en opérant dans des conditions voisines, à basse température (70 °C), en laissant le produit broyé plusieurs jours à l'étuve, jusqu'à ce qu'il ait un poids constant, nous avons pu obtenir des résultats assez reproductibles.

Nous avons tout d'abord comparé le produit obtenu par distillation sous vide, et celui séparé par entraînement à la vapeur. En opérant avec l'orthocrésol, nous avons trouvé que l'entraînement à la vapeur ne modifiait pas sensiblement le produit recueilli, comme le montrent les analyses ci-dessous, faites sur des substances ayant été oxydées pendant des temps voisins :

— par distillation sous vide :

C %	73,23
H %	5,88

— par entraînement à la vapeur :

C %	73,25-72,99
H %	5,71- 5,74

Toujours avec l'orthocrésol, nous avons cherché si la composition centésimale du produit obtenu variait avec le temps de réaction, c'est-à-dire avec la quantité d'oxygène absorbée : pour 100 g d'orthocrésol à 54/10.000 de sodium, à 60 °C et à différentes pressions, nous avons obtenu :

Quantité d'oxygène absorbé cm ³ (0 °C, 760 mm Hg)	Composition centésimale	
38	C %	72,68-72,98
	H %	5,40- 5,57
145	C %	73,25-72,99
	H %	5,71- 5,74
228	C %	73,95-73,71
	H %	5,65- 5,56

Les analyses montrent que la composition centésimale du produit obtenu varie peu avec le temps de réaction. On peut seulement noter une élévation maximale de 1,3 % du pourcentage de carbone entre la première et la dernière expérience.

Pour le phénol ordinaire et le thymol, nous avons obtenu les résultats suivants :

phénol	C %	70,34	thymol	C %	72,97-72,83
	H %	4,41		H %	7,54- 7,37

Les microanalyses des produits d'oxydation des trois phénols précédents conduisent aux formules brutes suivantes :

phénol ordinaire : $(C_6H_5O)_x$,	calc.	% :	C 71,64	H 4,48
	tr.	:	70,34	4,41
orthocrésol : $(C_{28}H_{27}O_6)_x$,	calc.	% :	C 73,20	H 5,88
	tr.	:	73,23	5,88
thymol : $(C_9H_8O)_x$,	calc.	% :	C 73,17	H 7,32
	tr.	:	72,87	7,37

La comparaison de ces formules brutes avec celles des phénols correspondants, met en évidence l'enrichissement de la molécule en oxygène et une perte d'hydrogène. En partant de quatre molécules de phénol, on a les gains d'oxygène et pertes d'hydrogène suivants :

orthocrésol	:	6 hydrogènes	2 oxygènes
phénol ordinaire	:	5 hydrogènes	2 oxygènes
thymol	:	8 hydrogènes	4 oxygènes

5° Masses moléculaires

a) Détermination par cryoscopie dans le phénol ordinaire.

Nous avons opéré avec un thermomètre Beckmann au 1/100 de degré, et dans une boîte à gants afin d'éliminer toute action de l'humidité de l'air. Le poids de phénol était égal à 31,41 g, et nous avons introduit successivement 0,0924 g, 0,1502 g et 0,0744 g de produit d'oxydation de l'orthocrésol. Les abaissements correspondants ont été de 0,06 °C, 0,10 °C et 0,05 °C. Pour une mole pour cent d'impureté, l'abaissement du point de fusion du phénol est égal à 0,85 °C. On trouve donc comme masse moléculaire du produit d'oxydation de l'orthocrésol : 391, 382 et 378.

b) Détermination par cryoscopie dans le camphre.

Nous avons appliqué la méthode de Rast afin d'avoir à utiliser seulement de très petites quantités de produit d'oxydation.

Le mode opératoire utilisé est celui indiqué par Gattermann [49] : nous avons pesé 100 mg de camphre, 10 à 20 mg de substance, les produits étant placés dans des ampoules en verre mince scellées. Celles-ci étaient attachées à un thermomètre et chauffées progressivement dans un bain d'acide sulfurique. Nous avons ainsi trouvé les masses moléculaires suivantes : phénol ordinaire : 450 ; orthocrésol : 400 et Thymol : 480. Nous avons trouvé, d'autre part, que les produits d'oxydation de l'orthocrésol, obtenus après des temps de réaction plus ou moins longs, ont des masses moléculaires voisines. Naturellement, ces valeurs sont très approximatives. En effet, en premier lieu le camphre donne souvent des solutions solides ; de plus, le mélange de camphre et des produits d'oxydation est très sombre, et il est difficile de voir apparaître les premiers cristaux ; enfin, la température de fusion du camphre est élevée, et nous avons constaté un début de décomposition de nos produits, ce qui nous a conduit à ne retenir que les premières déterminations faites avec un mélange donné.

On peut noter, cependant, un bon accord entre les masses moléculaires déterminées, par les deux méthodes utilisées, pour le produit d'oxydation de l'orthocrésol, et, de ce fait, on peut

penser que le produit obtenu résulte d'une réaction de polymérisation.

6° Essai d'acétylation

Afin de doser les groupements oxhydriles présents dans les molécules de substance oxydée, nous avons essayé de l'acétyler. Pour cela nous avons mis en œuvre la méthode de Verley et Bölsing [50], rapportée par Stig Veibel [43]. Le réactif acétylant est un mélange de 120 cm³ d'anhydride acétique, et de 880 cm³ de pyridine, l'excès de pyridine empêchant l'hydrolyse acide de l'ester formé. 25 cm³ du réactif précédent sont placés dans un erlenmeyer bouché à l'émeri. On ajoute 1 à 2 g de substance, et on chauffe au bain de vapeur pendant 15 minutes. Après refroidissement, on dose l'acide acétique par la soude N avec comme indicateur coloré la phénolphthaléine. Le titre du réactif est déterminé dans un essai à blanc. Nous avons testé l'application que nous faisons de cette méthode en prenant de l'orthophénylphénol. Nous avons ainsi trouvé 5.55 cm³ de soude N pour la valeur théorique de 5.9 cm³. Nos produits étant colorés, nous avons repéré la fin du dosage au pH-mètre. Nous avons trouvé que le poids de produit d'oxydation contenant un groupement oxhydrile était voisin de 300 g. Naturellement, il peut se faire que certains groupements OH ne réagissent pas du fait de l'encombrement stérique. Nous avons cherché à augmenter le temps de chauffage, mais il n'y a pas eu de différence avec les résultats précédents.

7° Recherche des hydrogènes mobiles - Méthode de Zerewitinoff

Afin de pallier la difficulté précédente, nous avons cherché à déterminer le nombre d'hydrogènes mobiles présents dans le produit d'oxydation de l'orthoerésol par la méthode de Zerewitinoff [51]. Cette méthode consiste à faire réagir l'iodure de méthyl-magnésium avec la substance possédant des hydrogènes mobiles, et à mesurer le volume de méthane dégagé. Pour faire ce dosage, nous avons utilisé l'appareil de Roth [52], qui

convient spécialement pour de petites quantités de substances. Nous avons choisi comme solvant l'anisol, cette substance solubilisant bien notre produit d'oxydation. L'application que nous avons faite de cette méthode a été vérifiée avec de l'orthocrésol et du β -naphtol. La précision était meilleure que 10 %.

Le dosage effectué avec le produit d'oxydation de l'orthocrésol montre la présence d'environ deux hydrogènes mobiles dans 400 g de produit. Ce résultat correspond au dégagement de méthane qui se fait dans les mêmes conditions que pour le β -naphtol par exemple, c'est-à-dire en quinze minutes environ. Si l'on suit pendant plusieurs jours le niveau de mercure, on constate un dégagement gazeux faible et continu qui varie d'une expérience à l'autre. Pour cette dernière raison, nous n'avons pas pu le considérer comme dû uniquement à la présence d'hydrogènes mobiles supplémentaires. Il résulte ainsi de ces dosages que la substance obtenue contient, au moins, deux hydrogènes mobiles dans 400 g de substance.

CONCLUSION

Au cours de l'étude précédente des produits d'oxydation obtenus, nous avons pu mettre en évidence la formation d'une substance dont la propriété caractéristique est de précipiter sous forme de flocons amorphes, lorsqu'on traite sa solution alcaline par l'acide chlorhydrique. Cette propriété est celle qui identifie le mieux les acides humiques naturels [44], ou ceux obtenus par oxydation des phénols en milieu alcalin [45] [46]. Aussi nous avons considéré les produits obtenus comme les acides humiques des monophénols. L'aspect de ces produits, leur insolubilité dans l'eau et beaucoup de solvants organiques, leur spectre infrarouge, leur composition centésimale, sont autant de propriétés qui les rapprochent des acides humiques naturels ou des acides polyphénols-humiques.

Les propriétés trouvées pour ces corps montrent qu'ils résultent très probablement de la polymérisation des molécules de phénol. En effet, leur masse moléculaire est élevée (au moins égale à 380), et l'on ne trouve pas d'acides dans la phase phénolique ni d'anhydride carbonique dans la phase gazeuse qui mettraient en évidence la destruction du cycle. Certaines liaisons se font nécessairement à partir de carbones des cycles ou des carbones appartenant aux substituants, puisque la composition centésimale montre le départ de plus d'un hydrogène par molécule de phénol. Il peut se faire cependant que des liaisons existent entre les oxygènes phénoliques, donnant ainsi des fonctions éthers ou des enchaînements peroxydiques. L'analyse infrarouge (bande à $3\ \mu$) et la méthode de Zerewitinoff montrent que, de toutes façons, des fonctions phénoliques subsistent (au moins deux groupements OH dans environ une mole de produit d'oxydation comportant quatre molécules d'orthocrésol, par exemple).

Les microanalyses prouvent que le produit obtenu s'enrichit en oxygène. On peut penser que cet oxygène additionnel se fixe entre deux cycles, soit en formant des enchainements peroxydiques, soit en donnant des fonctions éthers-oxydes. Il est peu probable, en effet, que de nouvelles fonctions phénols se créent ; les vitesses d'oxydation deviendraient alors très grandes et ce n'est pas ce que nous avons observé.

Les microanalyses montrent aussi que la substance obtenue a moins d'hydrogènes que le phénol de départ. Il y a très probablement formation d'eau et de soude avec le sodium. La diminution de la vitesse d'oxydation que nous avons observée au bout d'un certain temps, résulterait de la présence de cette eau qui, comme nous l'avons montré, ralentit le phénomène d'oxydation.

Certains auteurs [53] ont étudié l'oxydation des monophénols simples par des solutions aqueuses de persulfates, oxydation catalysée par des métaux tels que l'argent et le fer. Ils ont ainsi obtenu des polyphénols résineux qui constituaient la presque totalité des produits d'oxydation. Seul le paracrésol donnait environ 30 % de substances cristallines. Les polyphénols contenaient 3 à 7 noyaux phénoliques par molécule, et en moyenne 0,2 atome d'oxygène additionnel.

On voit ainsi que, bien qu'opérant dans des conditions différentes, les substances que nous avons séparées présentent des propriétés analogues à celles des produits obtenus par les auteurs précédents.

RESUME ET CONCLUSIONS

1° Au cours de l'étude de la purification et de la caractérisation des phénols à l'état très pur, nous avons mis en évidence plusieurs faits.

En premier lieu, nous avons montré qu'il existait deux points de fusion pour le paracrésol : 32,85 °C et 34,55 °C, correspondant à deux formes cristallines de ce corps. Les recherches faites sur les autres phénols étudiés, et l'examen de publications, concernant le parathymol et le diméthyl-3,4 phénol, semblent montrer que, en général, seuls les phénols substitués en para présentent un tel phénomène.

Nous avons montré, d'autre part, la grande variation de conductivité spécifique des phénols, apportée par l'introduction de faibles traces d'impuretés alcalines et la nécessité de déterminer la pureté des phénols non seulement par leur point de fusion, mais aussi par leur conductivité spécifique. Cette dernière propriété présente une certaine importance, puisque c'est elle qui permet de dire, suivant la valeur trouvée, si un phénol restera ou non stable et incolore à l'air et à l'obscurité. La conductivité spécifique présente de plus l'avantage de pouvoir être enregistrée en continu.

Les conductivités trouvées pour les crésols sont plus faibles que celles retenues à ce jour, et celles des diméthyl-3,4 et -3,5 phénols et du thymol sont données pour la première fois. L'examen des conductivités spécifiques du phénol, de l'ortho-crésol et du thymol, montre, d'autre part, que la conductivité spécifique d'un phénol diminue avec l'importance géométrique du substituant placé en ortho de l'OH. Il semble ainsi que l'on puisse apprécier, dans certains cas, l'encombrement stérique dans un phénol donné par mesure de sa conductivité spécifique.

2° Nous avons montré que, les monophénols présentant des points de fusion et des conductivités spécifiques correspondant

à une grande pureté organique et minérale, abandonnés dans des flacons de silice, à l'abri de la lumière et des poussières, restent incolores et n'absorbent pas d'oxygène. Par contre, lorsqu'ils contiennent de petites quantités de métaux alcalins, avec lesquels ils donnent des phénates, ils se colorent rapidement en rouge en présence d'oxygène. L'apparition de la coloration est liée à l'absorption d'oxygène. L'eau ralentit le phénomène.

3° On peut considérer trois stades dans la réaction d'oxydation des monophénols contenant des métaux alcalins. Le premier stade, autocatalytique, correspond à un accroissement rapide de la vitesse d'oxydation. Au cours du deuxième stade, la vitesse d'oxydation est sensiblement constante, et il n'y a pas de dégagement gazeux. Enfin, au cours du troisième stade, il y a absorption d'oxygène et dégagement d'anhydride carbonique à l'exclusion de tout autre gaz.

4° L'étude cinétique de l'absorption d'oxygène, par les phénols contenant des métaux alcalins, a montré que l'influence de cet alcalin est variable d'un phénol à l'autre. Pour le phénol et le métacrésol, le classement par vitesses d'oxydation croissantes s'établit ainsi : potassium, lithium, sodium. Par contre, pour le thymol il est le suivant : lithium, sodium, potassium. Ainsi, dans le cas de certains phénols, on peut utiliser de préférence des solutions de potasse, plutôt que des solutions de soude, de façon à réduire les phénomènes de coloration et d'oxydation.

Nous avons montré que la vitesse d'oxydation exprimée en quantité d'oxygène absorbé :

- variait peu avec la pression d'oxygène entre 266×10^2 et 8×10^4 Pa (200 et 600 mm de mercure) de pression, et à 80°C ;
- qu'elle était proportionnelle à la concentration en sodium, entre 30/10.000 et 108/10.000 en fraction molaire ;
- qu'elle suivait la relation d'Arrhénius, lorsqu'on faisait varier la température.

La comparaison des vitesses d'oxydation des différents phénols les fait classer par ordre de vitesse croissante de la façon suivante : paracrésol, phénol, diméthyl-3,4 phénol, métacrésol, diméthyl-3,5 phénol, thymol, orthocrésol.

On voit que les phénols substitués en para par des groupements alcoyles s'oxydent lentement, tandis que ceux substitués en ortho s'oxydent rapidement.

Nous avons pu montrer que les vitesses d'oxydation déterminées variaient suivant le phénol étudié, de la même façon que l'inverse des vitesses d'hydrogénation de ces corps, et l'inverse des abaisséments cryométriques provoqués par une même fraction molaire d'impureté. Ainsi plusieurs propriétés des phénols sont modifiées de façon analogue par les substituants présents sur le noyau.

La relation d'additivité de Hammet s'applique aux énergies d'activation déterminées pour les différents phénols avec une approximation de l'ordre de 10 %.

5° Le phénomène de coloration-oxydation par l'oxygène moléculaire des monophénols simples contenant du sodium, résulte de la polymérisation avec oxydation de plusieurs molécules de phénols. Les propriétés des corps obtenus sont voisines de celles des acides humiques naturels ou obtenus à partir des polyphénols. On peut, de ce fait, considérer ces substances comme les acides humiques des monophénols.

Le mécanisme de formation de ces substances est complexe, comme l'est la détermination de la structure des acides humiques. On peut cependant considérer les acides humiques des monophénols comme des produits de polymérisation de la molécule phénolique de départ, avec conservation d'une partie, sinon la totalité, des fonctions phénoliques. Cette polymérisation résulte d'un départ d'hydrogène et d'un gain d'oxygène, et se fait par l'intermédiaire d'un peroxyde.

BIBLIOGRAPHIE

1. E.-F.-G. HERINGTON, R. HANDLEY, A.-J. COCK. — *Chem. and Ind.*, G.B., 1956, 16, 292.
2. E.-F.-G. HERINGTON. — *Endeavour*, 1960, 76, 191.
3. L. GOLD, V. JOHNSON. — *J. Franklin Inst.*, U.S.A., 1960, 270, 367-381.
4. R. PALLAUD. — *Parfum., Cosmét., Savons*, Fr., 1961, 4, 17-19.
5. A. DELUZARCHE, A. MAILLARD, J.-C. MAIRE, J. MORITZ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1963, 1, 89-91.
6. J. KENDALL et J.-J. BEAVER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, 1853.
7. J.-L. ANDON, D.-P. BIDDISCOMBE, J.-D. COX, R. HANDLEY, D. HARROP, E.-F.-G. HERINGTON et J.-F. MARTIN. — *J. Chem. Soc.*, 1960, 5246.
8. G. JONES et B.-C. BRADSHAW. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1780.
9. J.-M. STURTEVANT. — Dans « *Technique of Organic Chemistry* ». — volume I, 1^{re} partie. Interscience Publishers, Inc., New-York, 1959, 263.
10. J. BUSSE. — *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Reinhold, New-York, 1941, 228.
11. EYKMAN. — *Z. Phys. Chem.* (Leipzig), 1889, 4, 497.
12. BLOCK. — *Z. Phys. Chem.* (Leipzig), 1913, 82, 408.
13. WINKLER. — *Archiv der Pharmazie*, 266, 49.
14. MAMELI, COCCONI. — *Gazz. Chem. Ital.*, 1922, 53, 156.
15. WILCOX, BAILEY. — *J. Phys. Chem.* (Baltimore), 33, 706.
16. Mc EWEN. — *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 2284.
17. STOHMANN, RODATZ, HERTZBERG. — *Z. Prakt. Chem.*, 2, 34, 320.
18. NASINI, BERNHEIMER. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1885, 15, 84.
19. KOMANDIN, BONECKAJA. — *Zh. fiz. Khim.*, 1959, 33, n° 3, 566-571.
20. J. TIMMERMANS. — *Les constantes physiques des composés organiques cristallisés*. Masson et Cie, Paris, 1953, 479.
21. E.-L. SKAU, J.-C. ARTHUR Jr et WAKEHAM. — Dans « *Technique of Organic Chemistry* », volume I, 1^{re} partie. Interscience Publishers, Inc., New-York, 1959, 353.

22. L. JAGER, J. BIROS et E. ERDOS. — *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1955, 20, 376.
23. P. WALDEN. — *Z. Phys. Chem.*, 1932, 162 A, 1.
24. ROZSA. — *Z. Electrochem.*, 1911, 17, 935.
25. R.-M. DOLBY et P.-W. ROBERTSON. — *J. Chem. Soc.*, 1930, 1711.
26. A. WEISSBERGER, E.-S. PROSKAUER, J.-A. RIDDICK, E.-E. TOOPS Jr. — *Technique of Organic Chemistry*, volume VII. Interscience Publishers, Inc., New-York, 1955, 359 et 361.
27. R.-R. DREISBACH, R.-A. MARTIN. — *Ind. Engng. Chem.*, 1949, 41, 2875.
28. G. BRIÈRE, N. FÉLICI. — *C.R. Acad. Sci.*, 1962, 255, 288-290.
29. GIBBS. — *Amer. Chem. J.*, 1912, 34, 1196.
30. MICHELS et TEN HAAF. — *Versb. Acad. Amsterdam*, 1926, 35, 1050.
31. DE FORCRAND. — *Ann. Chim. Phys.*, 1893, 30, 56-98.
32. F. FISCHER, EHRHARDT. — *Abh. Kenntnis Kohle*, 4, 261.
33. J.-R. SHIELDS et J. COULL. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1941, 80, 7.
34. B.-V. TRONOV, G.-V. KHARITONOV et N.-I. NAZAROWA. — *Trudy Khim. Inst., Kirgiz. Filial Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1951, 4, 39-66.
35. YOFFE. — *Zh. fiz. Khim.*, 1954, 28, n° 5, 772-779.
36. YOHE, HILL, DUNBAR et SCHEIDT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 2688-2693.
37. H. GHÉRIN. — *Traité de manipulation et d'analyse des gaz*. Masson et Cie, Paris, 1952, 179-180. —
38. L. DEBIAIS. — *Thèse*, 1954, Nancy, 31.
39. A. LE BERRE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 6, 1207.
40. M. LETORT. — *Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques*, 2^e partie. Hermann et Cie, Paris, 1937, 32.
41. V.-I. BOBYSHEV, M.-K. D'YAKOVA et A.-V. LOZOVOL. — *Zh. Priklad. Khim.*, 1940, 13, 942-950.
42. T.-H. JAMES et A. WEISSBERGER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 98-104.
43. S. VEIBEL. — *Identification des substances organiques*, Masson et Cie, Paris, p. 253.
44. W. ELLER et K. KOCH. — *Ber.*, 1920, 53, 1469-1476.
45. P. CHARPIN-CORNEC. — *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, n° 682, 1961.
46. F. SCHEFFER et R. KICKUTH. — *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenkte, Dtsch*, 1961, 94, 180-188.
47. R.-A. FREIDEL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 2882.

48. A. HIDALGO, C. OTERON. — *Spectrochim. Acta*, G.B. 16, 1960, 528-539.
49. GATTERMANN. — Manuel pratique de chimie organique. Payot, Paris, p. 99.
50. A. VERLEY et F. BÖLSING. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1901, 34, 3354.
51. T. ZEREWITINOFF. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1907, 40, 2023.
52. H. ROTH. — *Mikrochemie*, 1932, 11, 140.
53. R.G.R. BACON, R. GRIME et D.-J. MUNRO. — *J. Chem. Soc* 1954, 2275-2280.
54. R. ROYER, P. DEMERSEMAN, R. MICHELET et A. CHEUTIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 1379.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
SOMMAIRE	11
PREMIÈRE PARTIE : Purification et détermination de la pureté des phénols	13
Chapitre Premier. — <i>Appareillage et mode opératoire</i> ..	15
1 - Distillation	15
2 - Zone fondue	16
3 - Mesure des points de fusion et des conductivités	17
4 - Mesure des constantes diélectriques	20
5 - Manipulation des impuretés, eau et alcalins	21
Chapitre II. — <i>Résultats et discussion</i>	23
1 - Points de fusion	23
2 - Conductivités spécifiques	25
3 - Influence de l'eau sur le point de fusion, la con- ductivité et la constante diélectrique du phénol ordinaire	27
4 - Influence des alcalins sur les points de fusion et la conductivité	29
DEUXIÈME PARTIE : Etude des conditions de coloration des phénols	35
1 - Introduction	37
2 - Propriétés des phénols purs	37
3 - Action des métaux alcalins, de l'ammoniac, des amines	38
4 - Etude des composés formés par addition des métaux alcalins aux phénols ; les phénates	38
5 - Influence de l'oxygène	40
6 - Action de l'eau	40
7 - Les substances phénoliques et leur coloration ..	41

TROISIÈME PARTIE : Etude cinétique de l'absorption d'oxygène par les phénols contenant des traces de métaux alcalins	43
1 - Introduction	45
2 - Appareillage	45
3 - Mode opératoire	49
4 - Recherche de l'influence de différents facteurs sur la vitesse d'absorption	51
a) Influence de l'agitation et de la prise d'essai	51
b) Influence des dimensions de la cellule d'ab- sorption.....	51
5 - Etude de l'absorption	54
6 - Influence de la pression	55
7 - Influence de la nature de l'alcalin	60
8 - Influence de la concentration de l'alcalin	62
9 - Etude comparative des différents phénols. In- fluence de la température.....	67
10 - Application de la relation d'additivité de Hammet	81
QUATRIÈME PARTIE : Etude des produits d'oxydation	85
<i>Difficultés de l'analyse</i>	87
Chapitre Premier. — <i>Propriétés du mélange réactionnel après oxydation</i>	89
1 - Modification du point de fusion et de la conduc- tivité spécifique	89
2 - Etude de la coloration	90
Chapitre II. — <i>Recherche et séparation des produits d'oxy- dation</i>	93
1 - Recherche des peroxydes et des acides	93
2 - Séparation des produits d'oxydation	94
a) par distillation sous vide	94
b) par entraînement à la vapeur d'eau	94
Chapitre III. — <i>Propriétés des substances obtenues</i>	97
1 - Points de fusion - Solubilités	97
2 - Structure X	97
3 - Spectres infrarouges	98
4 - Microanalyses	101

5 - Masses moléculaires	103
a) détermination par cryoscopie dans le phénol ordinaire	103
b) détermination par cryoscopie dans le cam- phre	103
6 - Essai d'acétylation	104
7 - Recherche des hydrogènes mobiles. Méthode de Zerewitinoff	104
CONCLUSIONS	107
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	109
BIBLIOGRAPHIE	113

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**La méthode de la zone fondue : application aux composés
minéraux**

Les Membres du Jury,

VU :

M. AUMERAS

J. COLONGE

Ch. EYRAUD

VU ET APPROUVÉ :

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences,*

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 23 décembre 1963

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
P. LOUIS

